

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

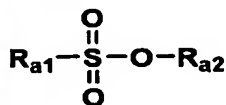
(10) 国際公開番号  
WO 2004/086141 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03C 7/388, 7/32 (HAKII, Takeshi) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都 日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/003607
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都 新宿区 西新宿 1 丁目 2 番 2 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 波木井 健

(54) Title: COLOR MATERIAL AND SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC LIGHTSENSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: カラー材料、及びハロゲン化銀カラー写真感光材料

(A)

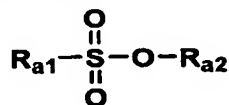


(57) Abstract: A color material and silver halide color photographic lightsensitive material, that are especially excellent in color formation capability, processing stability, fastness of dye image and white background. The color material and silver halide photographic lightsensitive material are characterized in that at least one compound of the following general formula (A) is contained in at least one layer superimposed on a reflective or transmitting support. General formula (A):

(57) 要約:

本発明は、カラー材料及びハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、特に、発色性、処理安定性、色素画像の堅牢性、白地に優れたカラー材料及びハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。本発明は、反射または透過支持体上の少なくとも 1 層に、下記一般式 (A) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする。

一般式(A)



## 明細書

## カラー材料、及びハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 5 技術分野

本発明は、カラー材料及びハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に感光材料とも言う）に関し、特に、発色性、処理安定性、色素画像の堅牢性、白地に優れたカラー材料及びハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

## 10 背景技術

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、安価に安定した品質で高画質の画像を提供する材料として今日まで広く用いられてきており、ユーザーの高画質化、品質安定化への要求は益々高まっている。高画質化の要求に対しては、色再現性、階調再現性、白地、色素画像の堅牢性、鮮鋭性等の改良が求められており、

15 品質安定化の要求に対しては、感光材料の製造安定性、未露光状態で経時保存での安定性、現像処理時の性能変動性等の改良が必要となる。特に、近年の処理の迅速化、低補充化の動向から、市場の処理の変動に対する感光材料の性能安定性の向上は、従来以上に強く求められている。

高画質化の要求に対しては、従来のフェノール系またはナフトール系シアン

20 色素カップラーの吸収特性の欠点を改良した、ピラゾロトリアゾール系のシアン色素形成カップラーが提案されているが、ピラゾロトリアゾール系のシアン色素形成カップラーから生成される画像色素は光に対する堅牢性に劣るという問題を有していた。

これに対しては色素画像安定化剤での改良技術が検討されており、フェノール系化合物、アミン系またはフェニルエーテル系化合物等が開示されている(例えば、特許文献1～3参照。)

しかし、これらの技術を用いた場合、ピラゾロトリアゾール系のシアン色素  
5 形成カップラーから生成される画像色素の光による褪色は改良されるものの、色素画像安定化剤の添加での油溶性成分の増大による色素画像の滲みやカップラーの層間移動の問題や、市場に存在する様々な処理によって白地の変動が大きくなるという品質上の欠点が発生することが分かった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、  
10 発色性、処理安定性、色素画像の堅牢性、白地に優れたカラー材料またはハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

(特許文献1)

特開平9-50101号公報

15 (特許文献2)

特開平9-230553号公報

(特許文献3)

特開2001-356456号公報

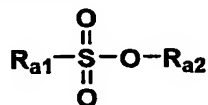
## 20 発明の開示

本発明の上記目的は、以下のカラー材料またはハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成される。

(1) 反射または透過支持体上の少なくとも1層に、下記一般式(A)で表

される化合物を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とするカラー材料。

一般式(A)



5

(式中、 $\text{R}_{a1}$ 及び $\text{R}_{a2}$ は各々、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表し、各々の置換基は更に置換基を有してもよい。)

(2) (1)の要件を満たすことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(3) 前記一般式(A)の $\text{R}_{a1}$ がアルキル基、 $\text{R}_{a2}$ が置換または無置換アリール基であることを特徴とする(2)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(4) 反射または透過支持体上の少なくとも 1 層に前記一般式(A)で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有し、かつ少なくとも 1 層にイエロー色素形成カップラー、またはマゼンタ色素形成カップラー、またはシアン色素形成カップラーを少なくとも 1 種以上含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(5) 下記一般式(I)で表されるカップラーを少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする(4)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)



(式中、A<sub>r</sub>はアリール基または複素環基、R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基、Lは2価の連結基、nは0または1を表し、C<sub>p</sub>はカプラー残基を表す。)

(6) 下記一般式(II)で表されるカプラーを少なくとも1種以上含有することを特徴とする(4)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 一般式(II)

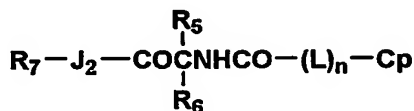


10 (式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基、Lは2価の連結基、nは0または1、C<sub>p</sub>はカプラー残基を表す。)

(7) 下記一般式(III)で表されるカプラーを少なくとも1種以上含有することを特徴とする(4)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

#### 一般式(III)

15

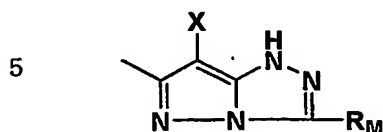


(式中、R<sub>5</sub>は炭素数5以上の無置換アルキル基、R<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基、R<sub>7</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基、J<sub>2</sub>は-O-または-NR<sub>11</sub>-を表し、R<sub>11</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基、Lは2価の連結基、nは0または1、C<sub>p</sub>はカプラー残基を表す。)

(8) 前記一般式(I)、前記一般式(II)または前記一般式(III)のカプラー

一残基 C p が下記一般式 (IV) で表されることを特徴とする (4) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(IV)



(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子または発色現像主薬の酸化体とカップリングし脱離する基を表し、R<sub>M</sub>は一価の置換基を表す。)

- 10 (9) 前記一般式 (IV) で表されるカップラー残基を含むカップラーを含有した同一層中に、フェノール系シアンカップラーを含有することを特徴とする (8) に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明は、反射または透過支持体上の少なくとも 1 層に、前記一般式 (A) で表される化合物を少なくとも 1 種以上含有することを特徴とする。

本発明に係る前記一般式 (A) で表される化合物について説明する。

- 前記一般式 (A) において、R<sub>01</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表し、各々の置換基は更に置換基を有し  
20 てもよく、望ましい置換基は炭素数 8～24 のアルキル基であり、更に望ましくは炭素数 12～24 の直鎖置換基である。

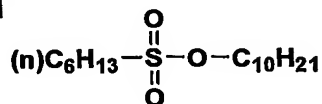
R<sub>02</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表し、各々の置換基は更に置換基を有してもよく、望ましい置換基は

アリール基またはアルキル置換アリール基である。

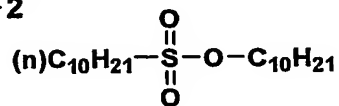
前記一般式 (A) の分子量は 250 ~ 600 が望ましく、300 ~ 500 が更に望ましい。

次に、本発明の前記一般式 (A) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

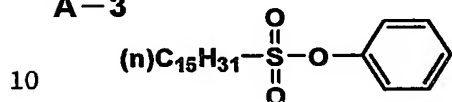
A-1



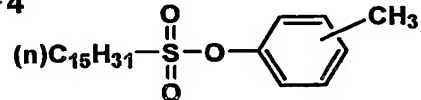
A-2



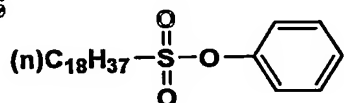
A-3



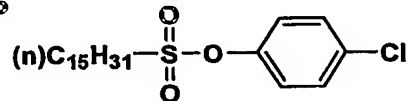
A-4



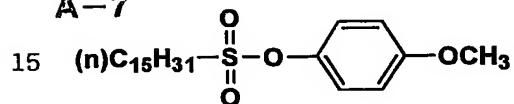
A-5



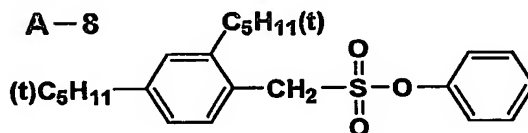
A-6



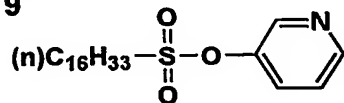
A-7



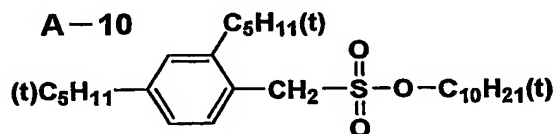
A-8



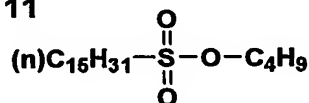
A-9



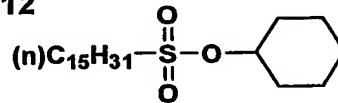
A-10

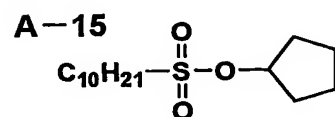
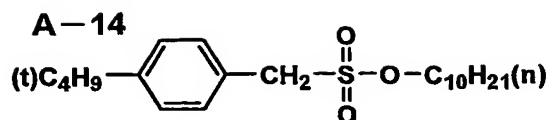
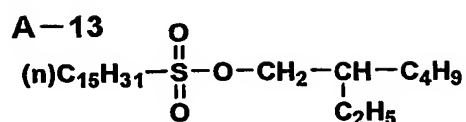


20 A-11



A-12





5

本発明の一般式（A）で表される化合物は、通常、カプラーに対して質量比で  $1 \times 10^{-2} \sim 10$ 、好ましくは  $1 \times 10^{-1} \sim 3$  の範囲で用いることができる。

次に、本発明に係る前記一般式（I）で表されるシアンカプラーについて説明する。

前記一般式（I）において、A<sub>r</sub>はアリール基または複素環基を表す。A<sub>r</sub>で表されるアリール基としては、フェニル基またはナフチル基を挙げることができる。

A<sub>r</sub>で表される複素環基としては5～7員ものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾニル基等を挙げることができる。

A<sub>r</sub>で表されるアリール基、複素環基は更に置換基を有してもよく、これらの置換基としては特に制限はないが、代表例としては、例えばアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、



カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基、ス  
5 ピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

一般式 (I) において、 $R_1$  は好ましくはアルキル基、アリール基であり、更に好ましくはアルキル基であり、無置換アルキル基が最も好ましい。

一般式 (I) において、 $L$  は 2 価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、アリーレン基であり、 $n$  は 0 または 1 を表し、好ましくは 0 である。

- 10 一般式 (I) において、 $C_p$  で表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基として好ましく、前記一般式 (IV) で表されるカプラー残基であることがより好ましい。

一般式 (IV) において、 $X$  は水素原子、ハロゲン原子または発色現像主薬の酸化体と反応して脱離する基を表す。

- 15  $X$  の表す発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる原子、基としては、例えば水素原子、ハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、弗素原子等)、アルキレンオキシ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリ  
20 ールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、各々窒素原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等の各基が挙げられるが、これらの中で、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ

基、アリールオキシ基である。

一般式 (IV) において、 $R_M$ は一価の置換基を表す。 $R_M$ の表す一価の置換基としては特に制限はないが、代表例としては、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基及びスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等が挙げられる。

より、具体的には、 $R_M$ で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 32 のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

$R_M$ で表されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

$R_M$ で表されるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は前記  $R_M$ で表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

$R_M$ で表されるアルケニル基としては、炭素数 2 ～ 32 のもの、シクロアルキ

ル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

$R_M$ で表されるシクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスル

5 ホニル基等；

$R_M$ で表されるスルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

$R_M$ で表されるホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

10  $R_M$ で表されるアシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

$R_M$ で表されるカルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

$R_M$ で表されるスルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；

$R_M$ で表されるアシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；

$R_M$ で表されるカルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

$R_M$ で表されるウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

R<sub>M</sub>で表される複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリジニル基等；

R<sub>M</sub>で表される複素環オキシ基としては、5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；

R<sub>M</sub>で表される複素環チオ基としては、5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシー-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

10 R<sub>M</sub>で表されるシロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

R<sub>M</sub>で表されるイミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

R<sub>M</sub>で表されるスピロ化合物残基としてはスピロ〔3, 3〕ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタ3-1-イル、トリシクロ〔3, 3, 1, 1, 3<sup>7</sup>〕デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

R<sub>M</sub>の表す置換基としてはアルキル基、アリール基が好ましく、アリール基が特に好ましい。

20 本発明に係る前記一般式(II)で表されるシアンカプラーについて説明する。

一般式(II)において、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基を表し、これらの代表例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ドデシル基等を挙げることができる。アリ

ール基としては、フェニル基を挙げることができる。複素環基としては、5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリジニル基等を挙げることができる。

- 5 一般式(II)において、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は好ましくはアルキル基、アリール基である。

一般式(II)において、 $R_4$ は好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはアルキル基であり、無置換アルキル基であるのが最も好ましい。

- 一般式(II)において、 $L$ は2価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、  
10 アリーレン基であり、 $n$ は0または1を表し、好ましくは0である。

一般式(II)において、 $C_p$ はカプラー残基を表し、 $C_p$ で表されるカプラー残基の代表例としては、例えば、米国特許2,367,531号、同2,423,730号、同2,772,162号、同2,895,826号、同3,002,836号、同3,034,892号、同3,041,236号、特開  
15 昭64-554号及びA g f a M i t t e i l u n g ( B a n d II ) 156～175頁(1961年)等に記載されている。

これらのうちフェノール類シアンカプラー、ナフトール類シアンカプラー、ピロロトリアゾール類シアンカプラーまたはピラゾロトリアゾール類シアンカプラーが好ましい。

- 20 一般式(II)において、 $C_p$ で表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基としてより好ましく、前記一般式(IV)で表されるカプラー残基であることが特に好ましい。

次に、本発明に係る前記一般式(III)で表されるシアンカプラーについて説

明する。

一般式 (III) において、 $R_6$  は炭素数 5 以上の無置換アルキル基を表し、分岐であっても直鎖であってもよく、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基を挙げることができる。

- 5 一般式 (III) において、 $R_6$  は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 $R_6$  の表すアルキル基、アリール基及び複素環基の代表例としては、一般式 (I) における  $A_r$  と同様の基を挙げることができる。

一般式 (III) において、 $R_6$  は好ましくは水素原子、アルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

- 10 一般式 (III) において、 $R_7$  は好ましくはアルキル基、アリール基である。

一般式 (III) において、 $J_2$  は好ましくは  $-NR_{11}-$  である。 $R_{11}$  は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、アルキル基、アリール基または複素環基としては、一般式 (II) の  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  と同義である。

- 一般式 (III) において、 $L$  は 2 価の連結基を表し、好ましくはアルキレン基、  
15 アリーレン基である。

一般式 (III) において、 $n$  は 0 または 1 を表し、好ましくは 0 である。

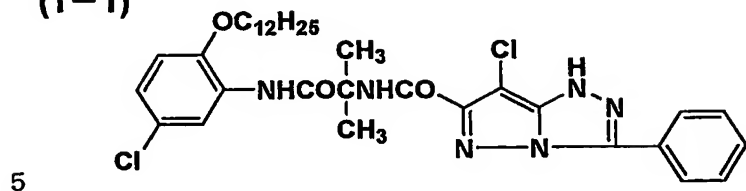
一般式 (III) において、 $C_p$  はカプラー残基を表し、 $C_p$  で表されるカプラー残基として一般式 (II) における  $C_p$  の表すカプラー残基と同様な基を挙げることができる。

- 20 一般式 (III) において、 $C_p$  で表されるカプラー残基の中で、ピラゾロトリアゾール類がカプラー残基として好ましく、前記一般式 (IV) で表されるカプラー残基であることがより好ましい。

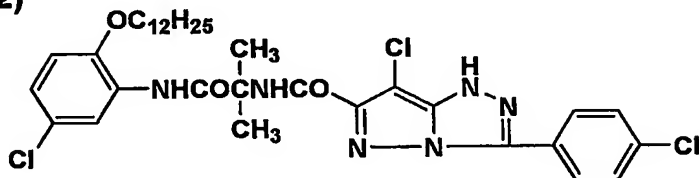
次に、本発明の前記一般式 (I) ~ (III) で表されるカプラーの具体例を示

すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1-1)

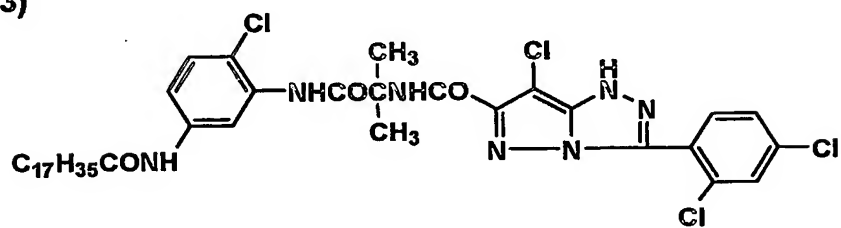


(1-2)



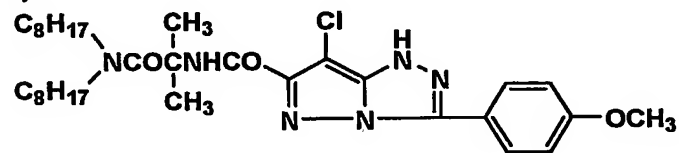
10

(1-3)

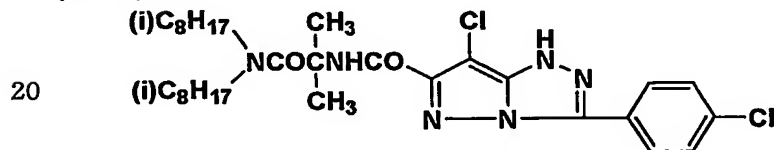


15

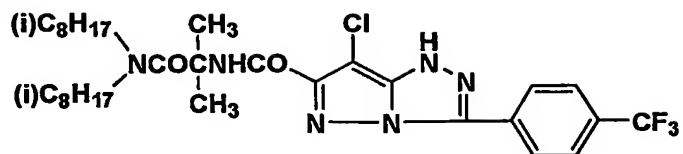
(1-4)



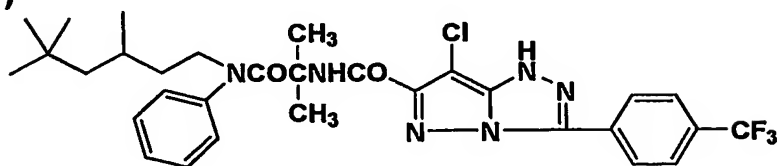
(1-5)



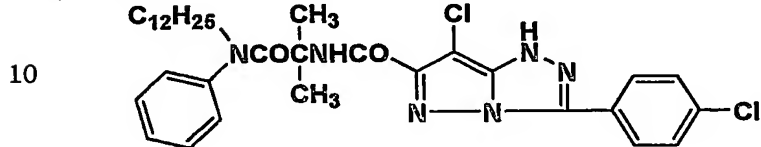
(1-6)



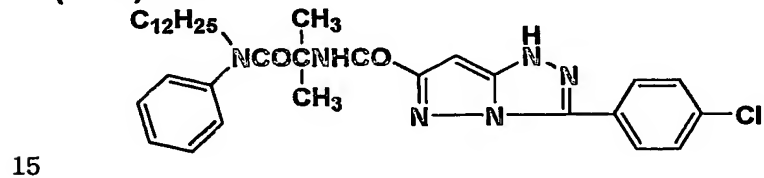
5 (1-7)



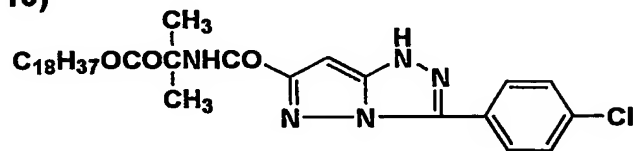
(1-8)



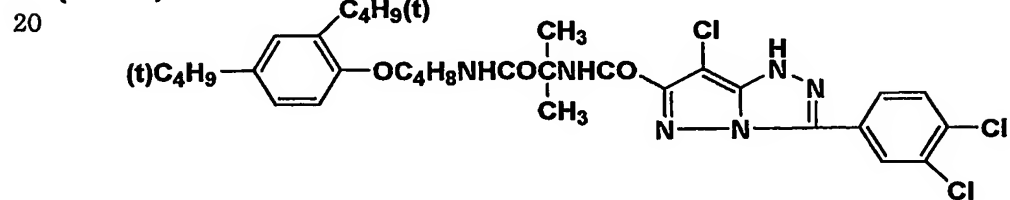
(1-9)



(1-10)

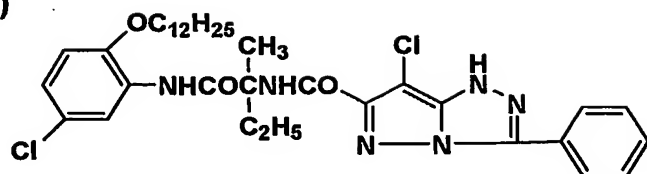


(1-11)



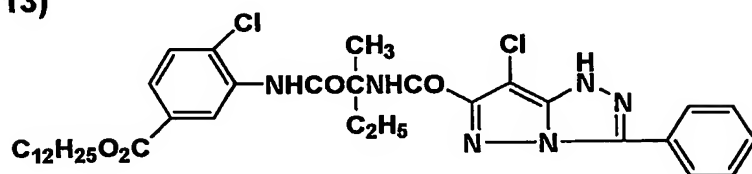


(1-12)



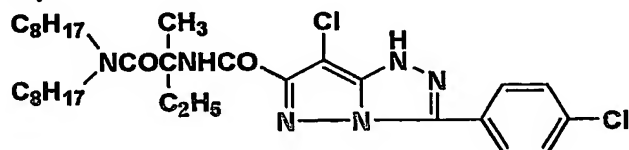
(1-13)

5

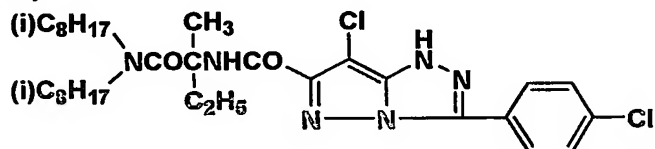


(1-14)

10

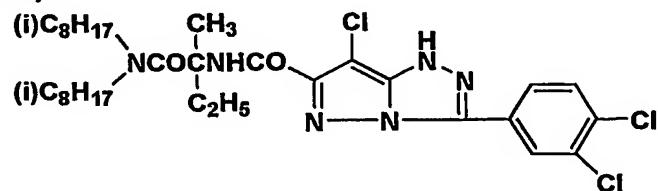


(1-15)



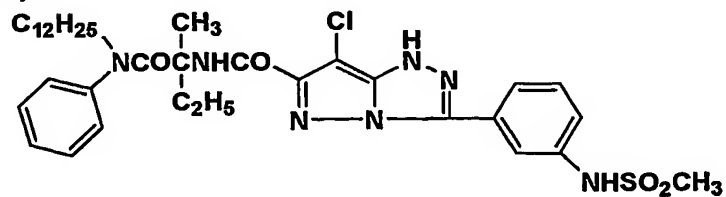
15

(1-16)

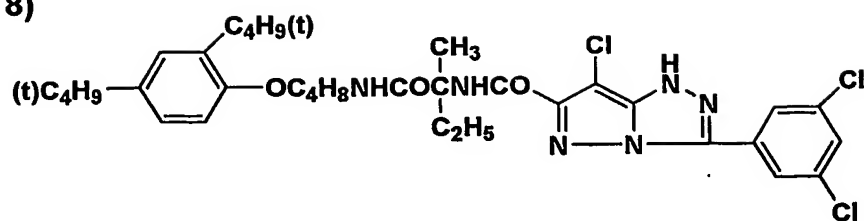


(1-17)

20

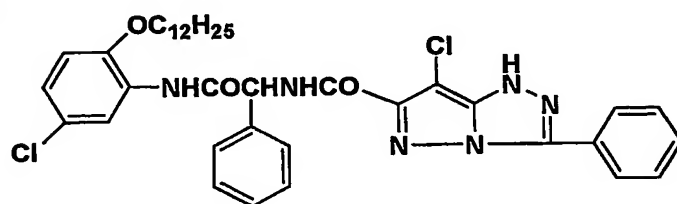


(1-18)



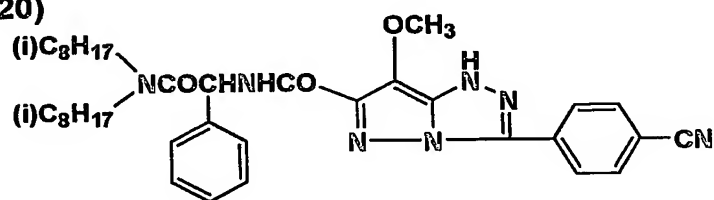
5

(1-19)



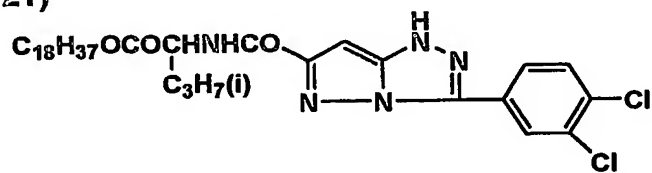
(1-20)

10



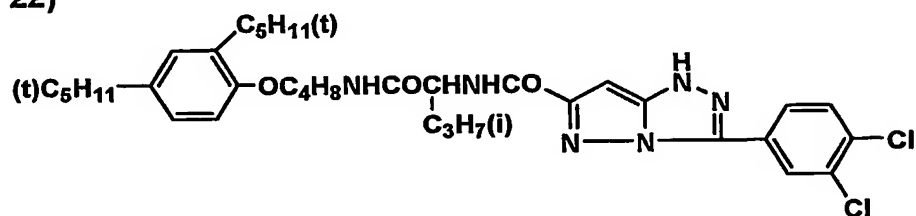
(1-21)

15

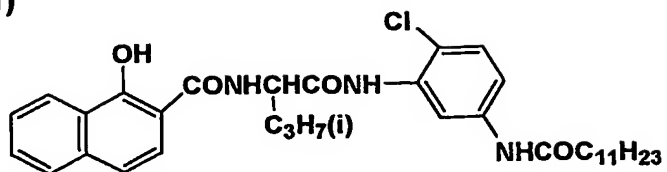


(1-22)

20

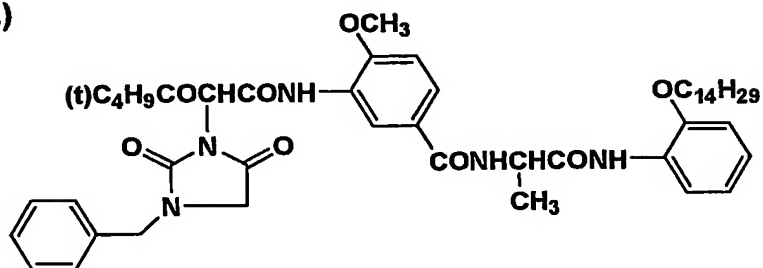


(2-1)



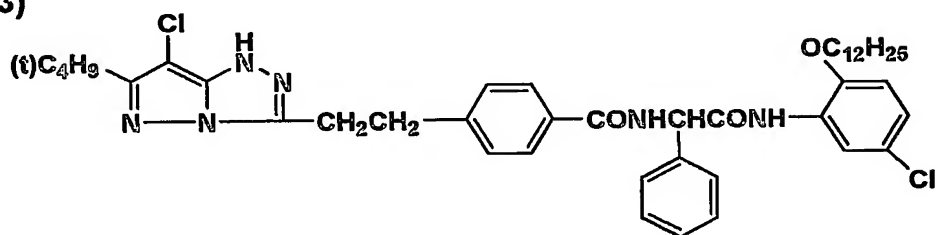
(2-2)

5



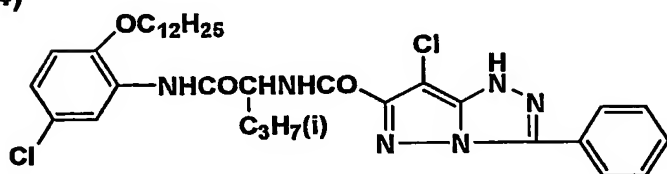
(2-3)

10



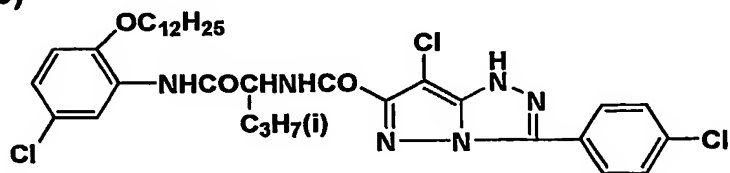
(2-4)

15

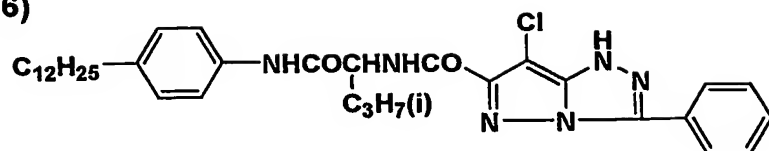


(2-5)

20

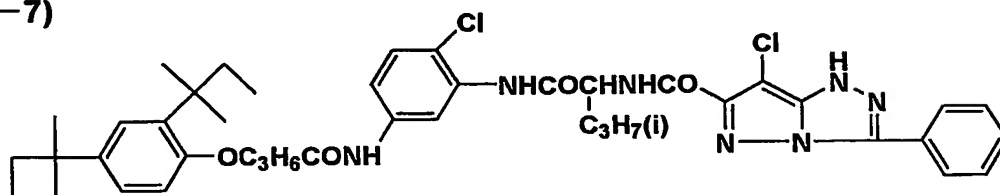


(2-6)



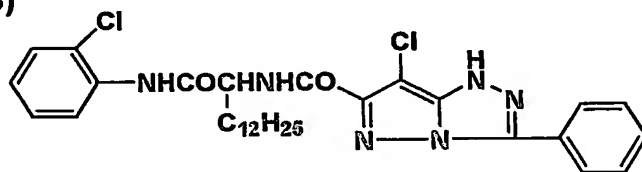
(2-7)

5



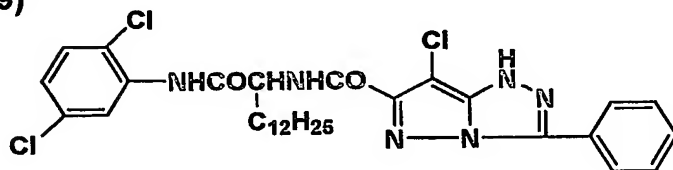
(2-8)

10

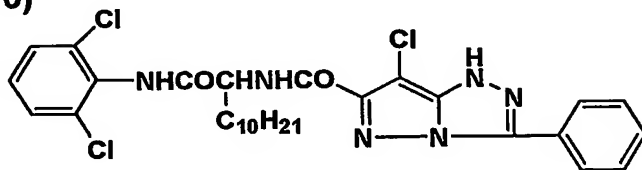


(2-9)

15

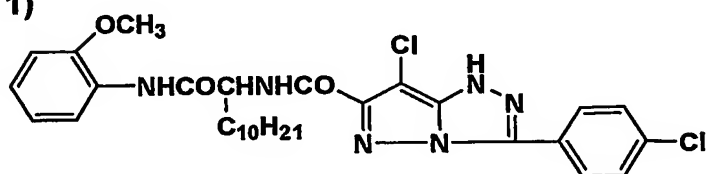


(2-10)

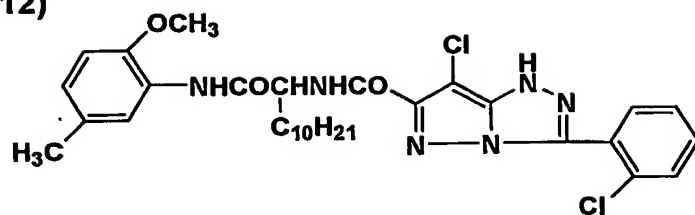


20

(2-11)

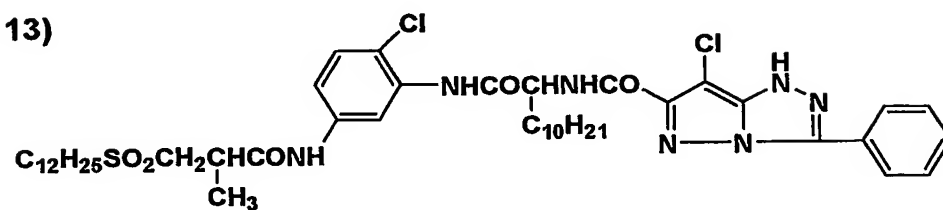


(2-12)



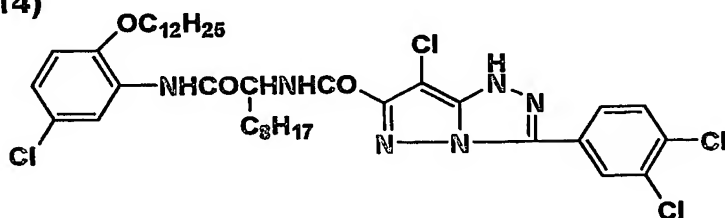
5

(2-13)



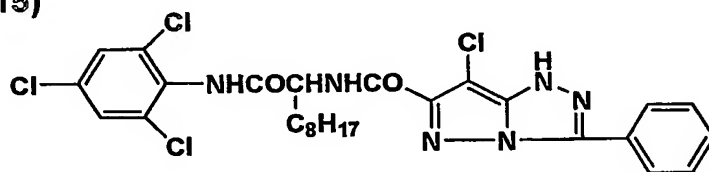
(2-14)

10



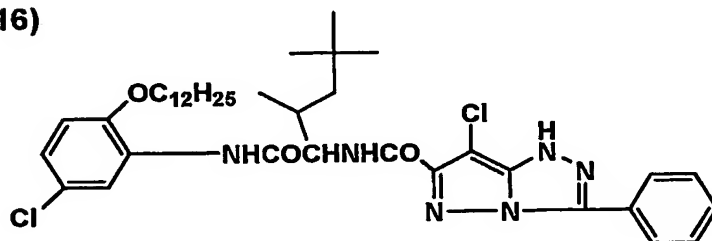
(2-15)

15

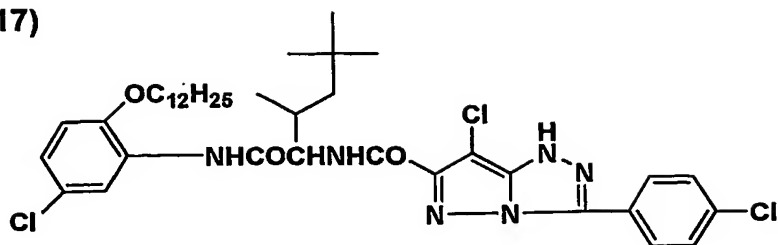


(2-16)

20

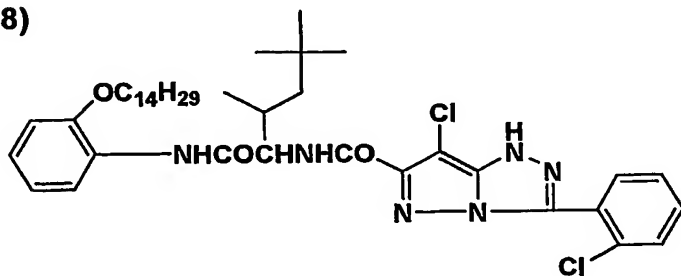


(2-17)



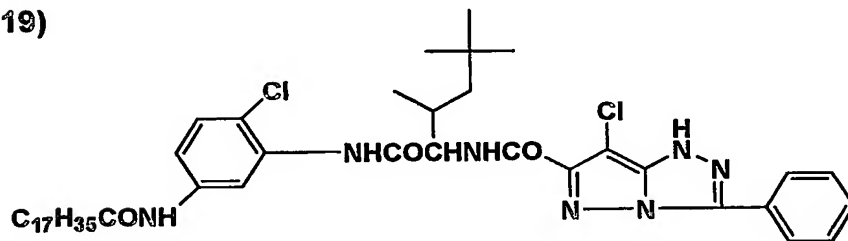
5

(2-18)



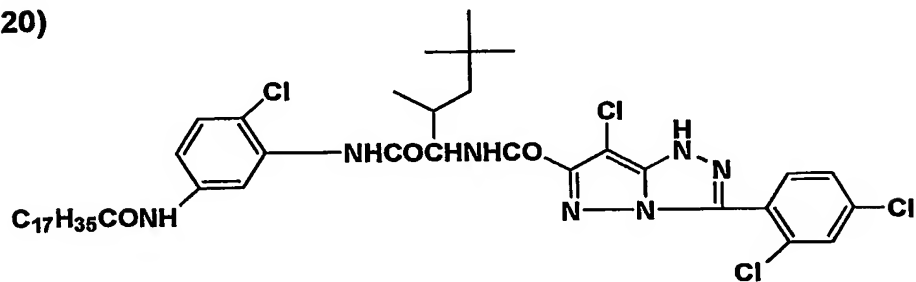
10

(2-19)



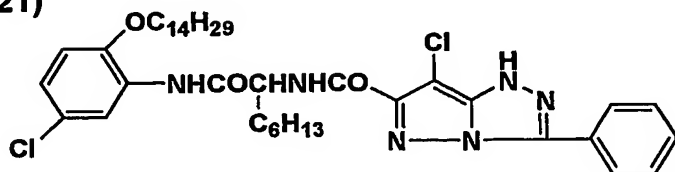
15

(2-20)



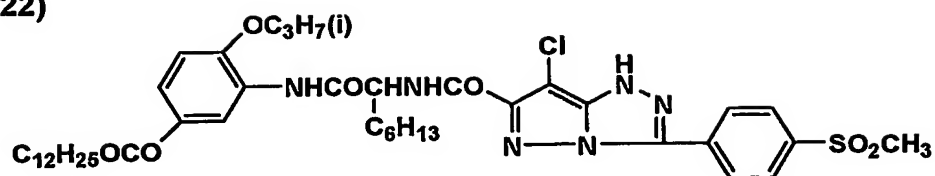
20

(2-21)



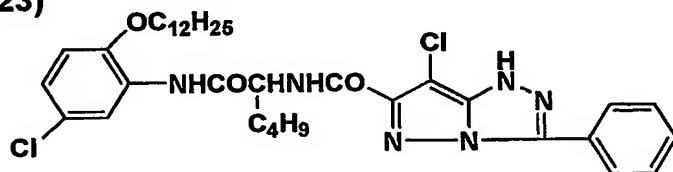
22

(2-22)



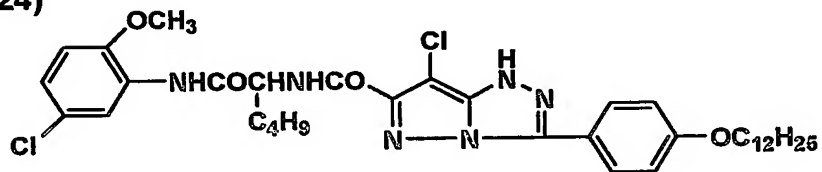
(2-23)

5



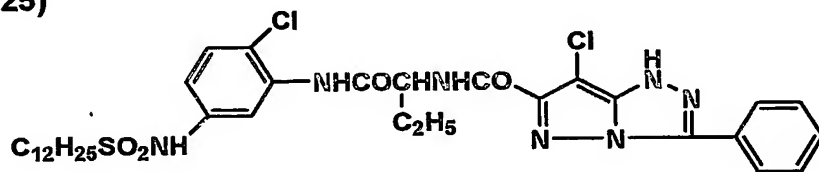
(2-24)

10

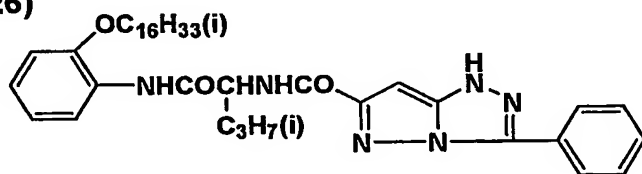


(2-25)

15



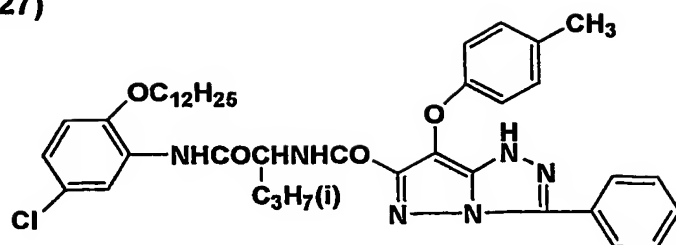
(2-26)



20

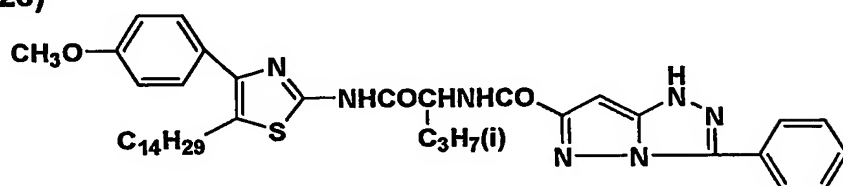
23

(2-27)



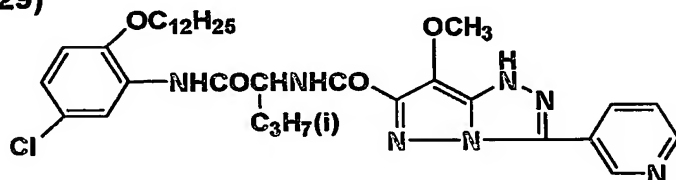
5

(2-28)



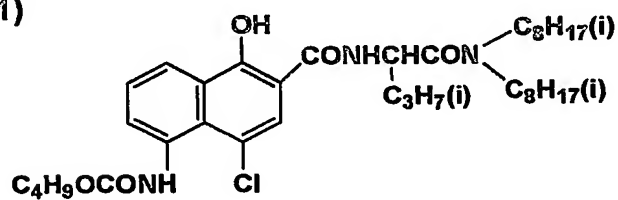
10

(2-29)



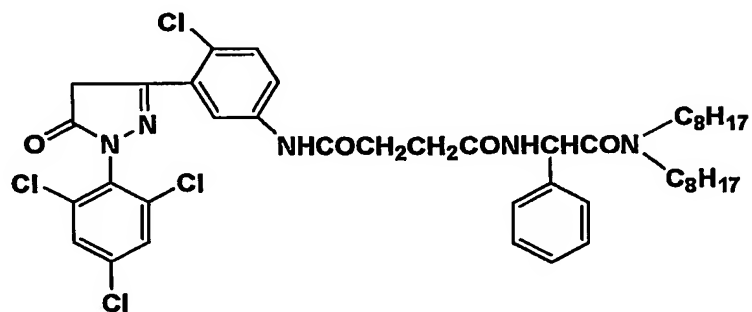
15

(3-1)



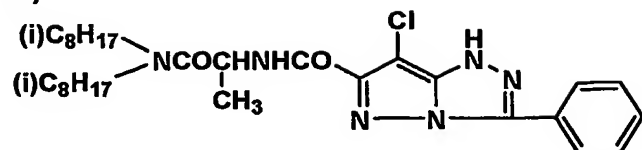
20

(3-2)

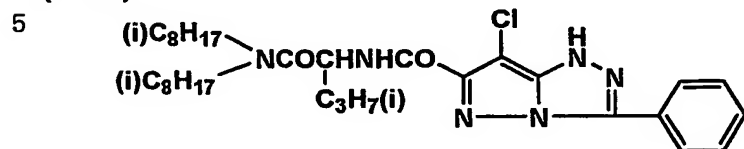




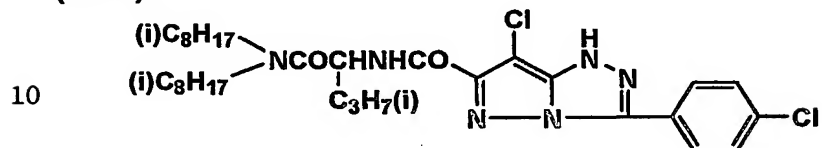
(3-3)



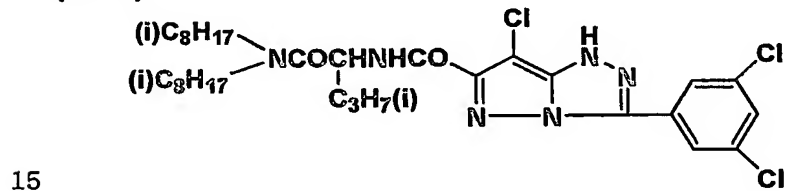
(3-4)



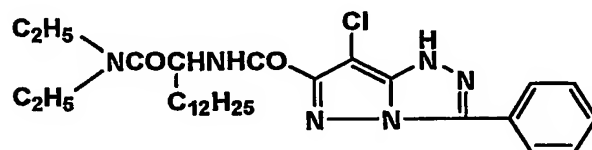
(3-5)



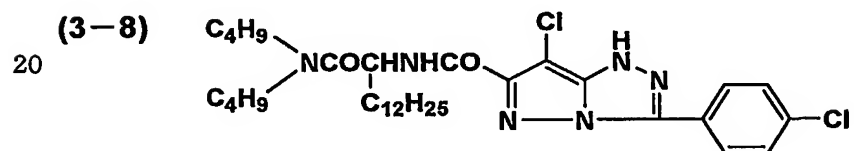
(3-6)



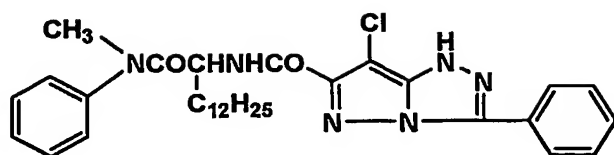
(3-7)



(3-8)

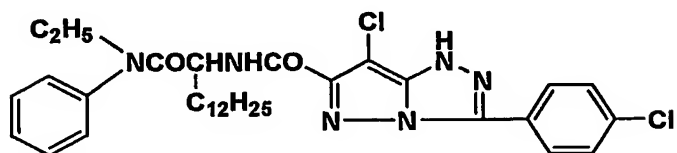


(3-9)

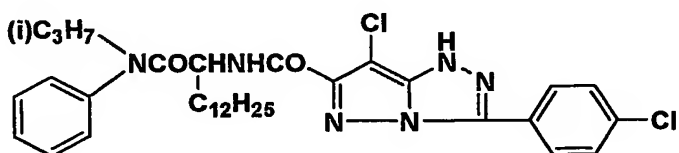


(3-10)

5

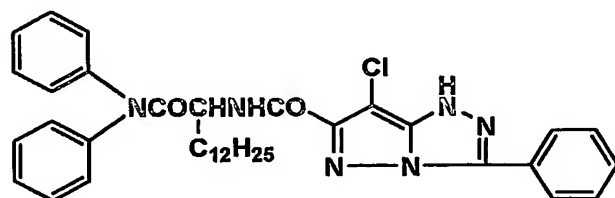


(3-11)



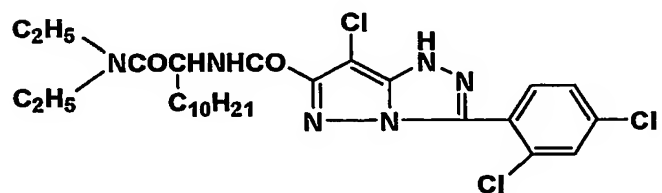
10

(3-12)

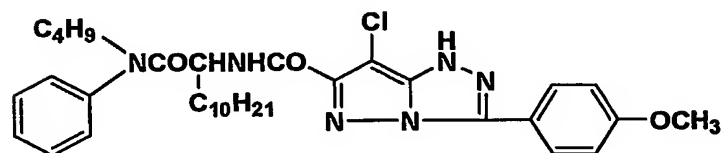


(3-13)

15

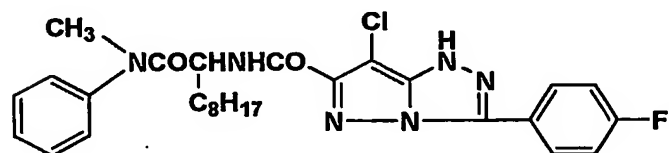


(3-14)

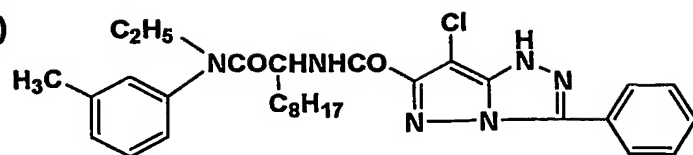


20

(3-15)

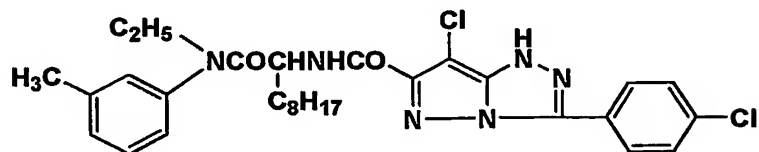


(3-16)

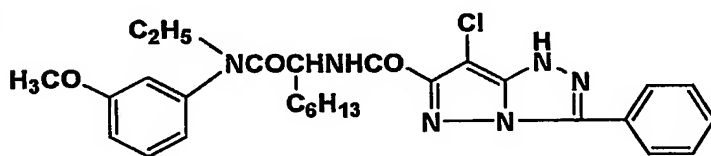


(3-17)

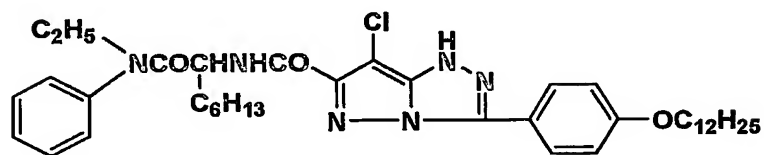
5



(3-18)

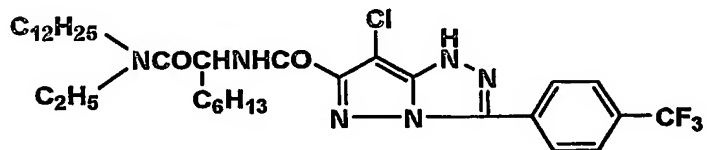


10 (3-19)

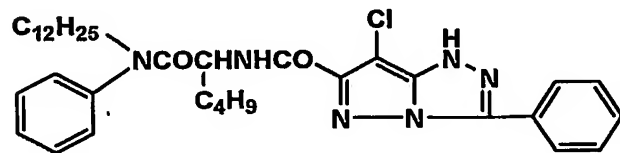


(3-20)

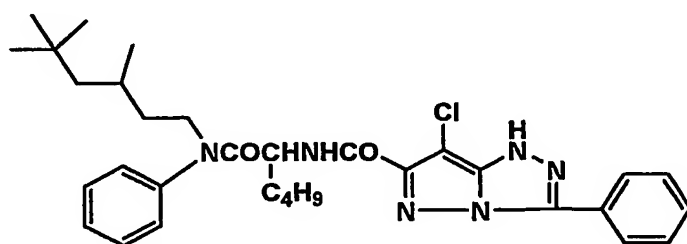
15



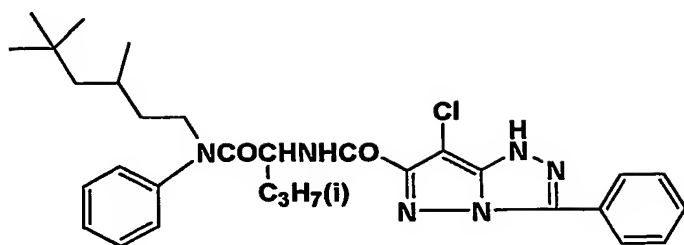
(3-21)



20 (3-22)

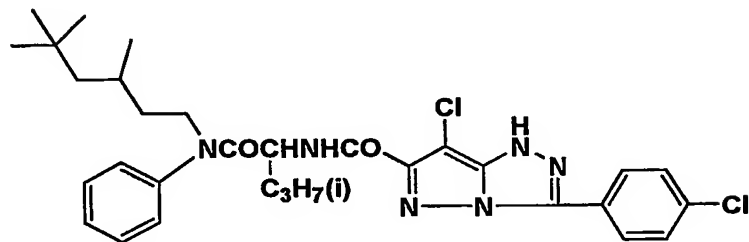


(3-23)

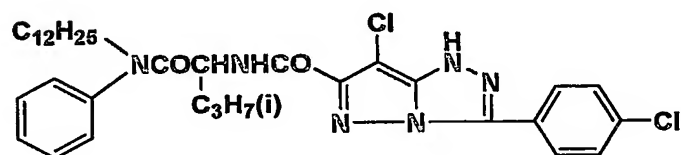


5

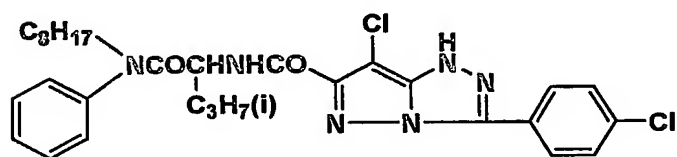
(3-24)



10 (3-25)

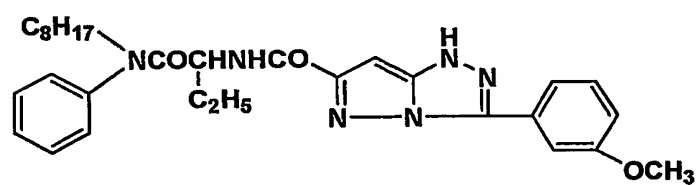


(3-26)



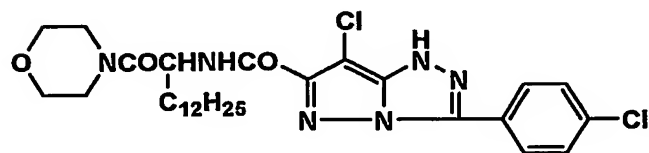
15

(3-27)

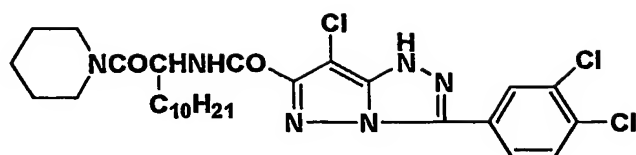


20

(3-28)

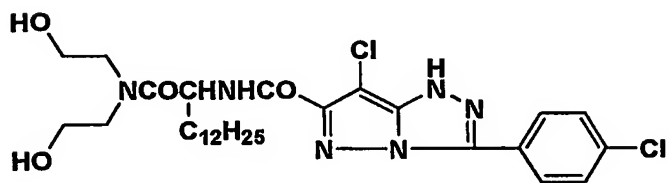


(3-29)

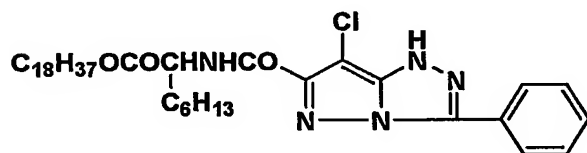


(3-30)

5

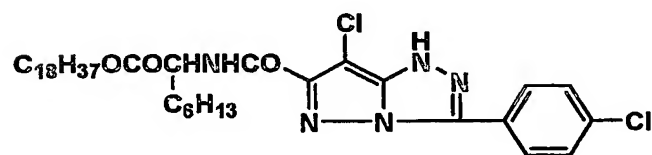


(4-1)

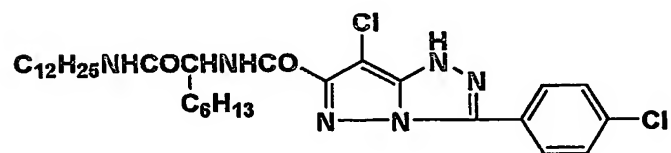


10

(4-2)

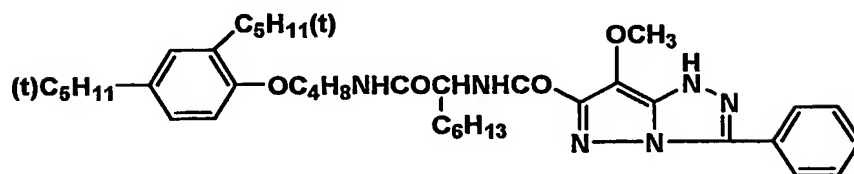


(4-3)

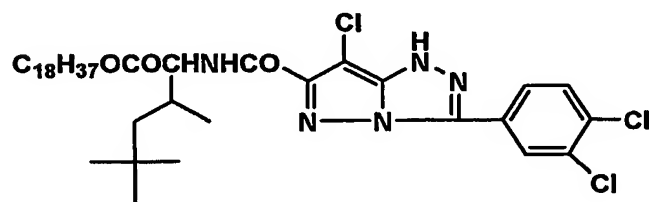


15

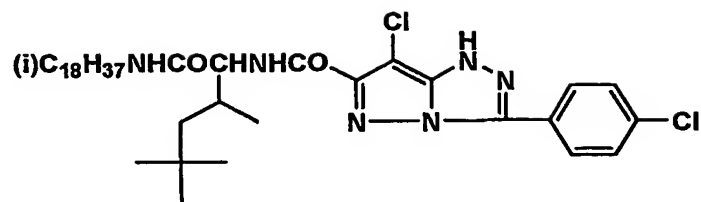
(4-4)



20 (4-5)

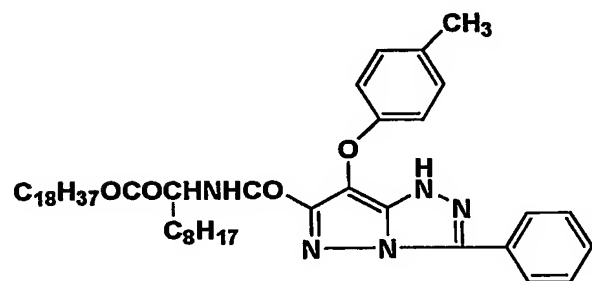


(4-6)



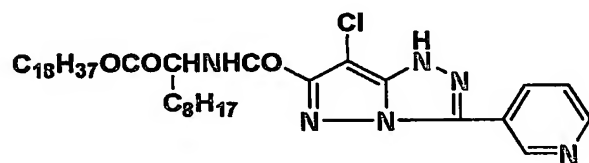
(4-7)

5



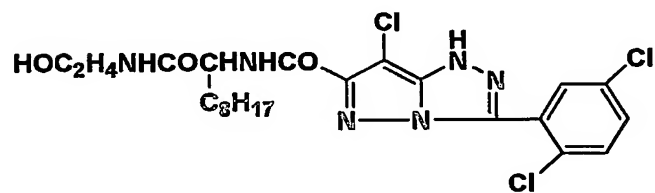
(4-8)

10

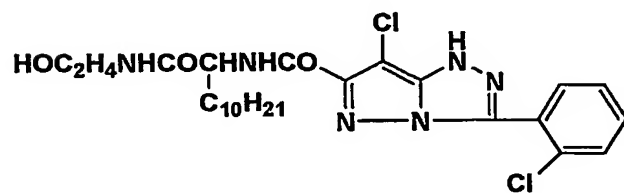


(4-9)

15

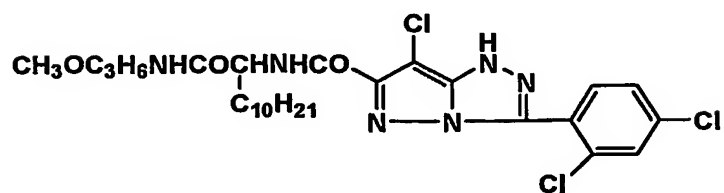


(4-10)

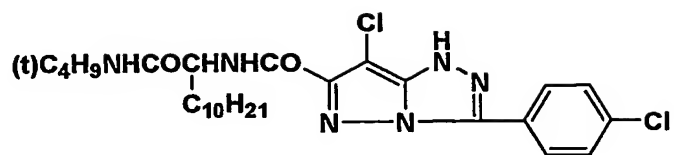


(4-11)

20

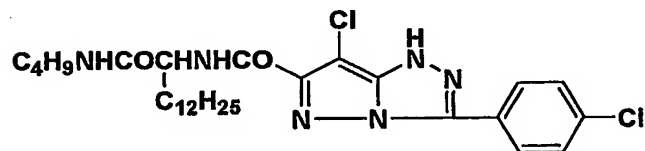


(4-12)

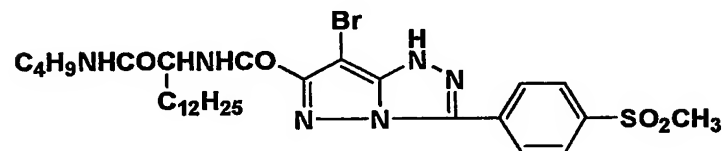


(4-13)

5

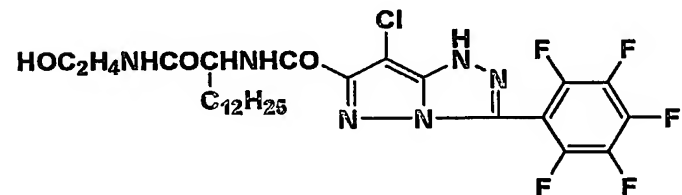


(4-14)



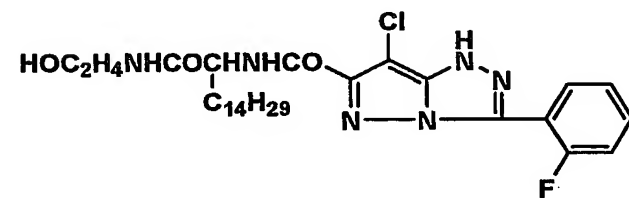
10

(4-15)



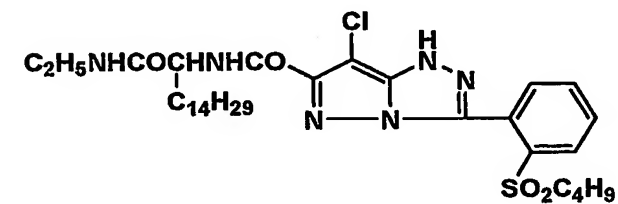
(4-16)

15



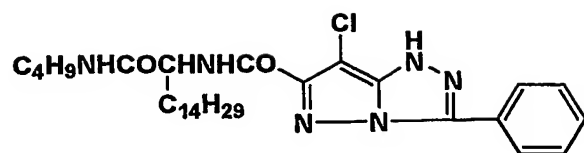
(4-17)

20



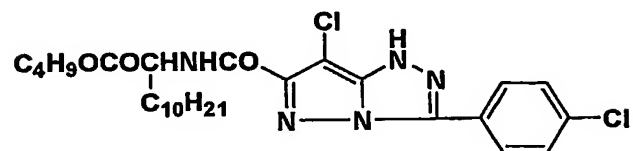
31

(4-18)



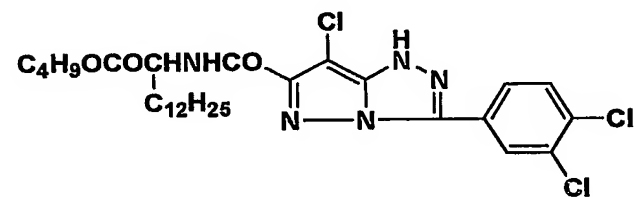
(4-19)

5

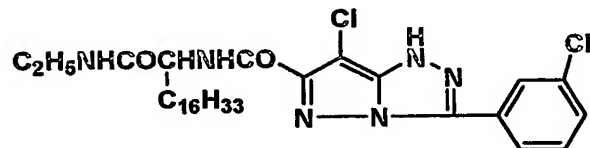


(4-20)

10

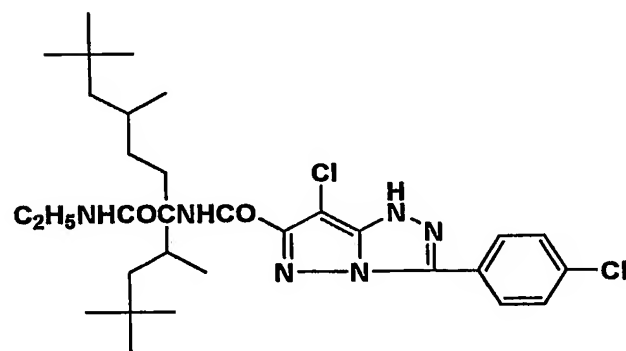


(4-21)



(4-22)

15

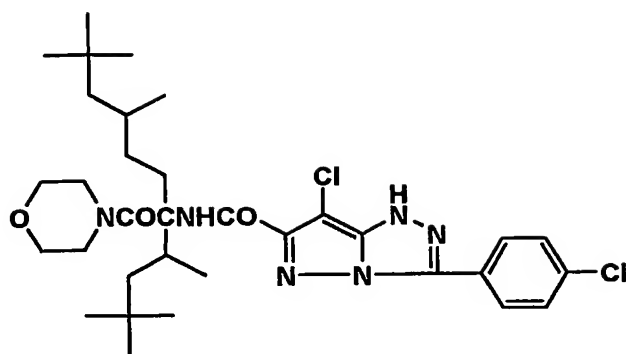


20



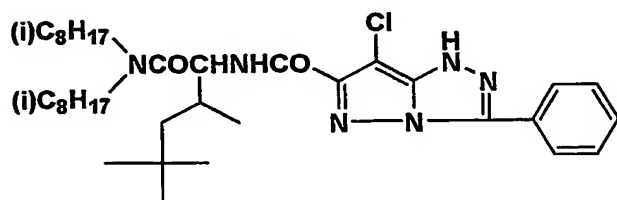
(4-23)

5



(4-24)

10



本発明のシアンカプラーは、通常ハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-3} \sim 1$  モル、好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$  モルの範囲で用いることができる。

色素形成カプラー、色素画像安定化剤等の疎水性化合物は、通常、沸点約 15  $50^{\circ}\text{C}$  以上の高沸点有機溶媒または水不溶性高分子化合物と混合後、 $80^{\circ}\text{C}$  以上に加熱して溶解するか、または必要に応じて低沸点有機溶媒（酢酸エチル等）または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて攪拌器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロー

20 乳化分散後、または分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れることが好ましい。

用いられる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル、リン酸エステル、脂肪族エステル等のエステル類、高級飽和または不飽和アルコール類、アルキル

フェノール類、有機酸アミド類、ケトン類、炭化水素化合物等が挙げられる。

これらの具体例としては、例えば特開平 1-196048 号 4~7 頁に記載の例示化合物 A-1~A-120、8~9 頁に記載の例示化合物 II-1~II-29、14~15 頁に記載の例示化合物 H-1~H-22、特開平 1-2095446 号 3~7 頁に記載の例示化合物 S-1~S-69、特開昭 63-253943 号 10~12 頁に記載の例示化合物 I-1~I-95、米国特許 5,429,913 号 2 頁右に記載の例示化合物 (a-I)~(a-IX)、欧州特許 550,359 A1 号 22 頁に記載の例示化合物 5-1~5-15 等を挙げることができる。

- 10 本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤の組成は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃化銀等、任意のハロゲン組成を有するものであってもよいが、塩化銀を 95 モル%以上含有する実質的に沃化銀を含有しない塩臭化銀が好ましい。迅速処理性、処理安定性からは、好ましくは 97 モル%以上、より好ましくは 98~99.9 モル%の塩化銀を含有するハロゲン
- 15 化銀乳剤が好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を得るには、臭化銀を高濃度に含有する部分を有するハロゲン化銀乳剤が特に好ましく用いられる。この場合、高濃度に臭化銀を含有する部分は、ハロゲン化銀乳剤粒子にエピタキシー接合していても、所謂コア・シェル乳剤であってもよいし、完全な層を形成せず単に部

20 分的に組成の異なる領域が存在するだけであってもよい。また、組成は連続的に変化してもよいし不連続に変化してもよい。臭化銀が高濃度に存在する部分は、ハロゲン化銀粒子の表面の結晶粒子の頂点であることが特に好ましい。

ハロゲン化銀乳剤を得るには重金属イオンを含有させるのが有利である。こ

のような目的に用いることのできる重金属イオンとしては、鉄、イリジウム、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、コバルト等の第8～10族金属や、カドミウム、亜鉛、水銀などの第12族遷移金属や、鉛、レニウム、モリブデン、タングステン、ガリウム、クロムの各イオンを挙げることができる。中でも、鉄、イリジウム、白金、ルテニウム、ガリウム、オスミウムの金属イオンが好ましい。これらの金属イオンは、塩や錯塩の形でハロゲン化銀乳剤に添加することができる。

重金属イオンが錯体を形成する場合には、その配位子またはイオンとしてはシアン化物イオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、シアン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン、硝酸イオン、カルボニル、アンモニア等を挙げることができる。中でも、シアン化物イオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン等が好ましい。

ハロゲン化銀乳剤に重金属イオンを含有させるためには、該重金属化合物をハロゲン化銀粒子の形成前、ハロゲン化銀粒子の形成中、ハロゲン化銀粒子の形成後の物理熟成中の各工程の任意の場所で添加すればよい。前述の条件を満たすハロゲン化銀乳剤を得るには、重金属化合物をハロゲン化物塩と一緒に溶解して粒子形成工程の全体或いは一部にわたって連続的に添加することができる。

重金属イオンをハロゲン化銀乳剤中に添加する時の量は、ハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルが好ましく、特に  $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$  モルが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の形状は任意のものをを用いることがで

きる。好ましい一つの例は、(100)面を結晶表面として有する立方体である。また、米国特許4,183,756号、同4,225,666号、特開昭55-26589号、特公昭55-42737号や、ザ・ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(J. Photogr. Sci.)21,39(15973)等の文献に記載された方法等により、八面体、十四面体、十二面体等の形状を有する粒子を造り、これを用いることもできる。更に、双晶面を有する粒子を用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子は、単一の形状から成る粒子が好ましく用いられるが、単分散のハロゲン化銀乳剤を2種以上同一層に添加することが特に好ましい。

- 10 ハロゲン化銀粒子の粒径は特に制限はないが、迅速処理性及び感度など、他の写真性能などを考慮すると、好ましくは0.1~1.2 $\mu$ m、更に好ましくは0.2~1.0 $\mu$ mの範囲である。この粒径は、粒子の投影面積か直径近似値を使ってこれを測定することができる。粒子が実質的に均一形状である場合は、粒径分布は直径か投影面積として可成り正確にこれを表すことができる。
- 15 本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の粒径の分布は、好ましくは変動係数が0.22以下、更に好ましくは0.15以下の単分散ハロゲン化銀粒子であり、特に好ましくは変動係数0.15以下の単分散乳剤を2種以上同一層に添加することである。ここで変動係数は、粒径分布の広さを表す係数であり、次式によって定義される。

- 20 変動係数 =  $S/R$  (S: 粒径分布の標準偏差、R: 平均粒径)

ここで言う粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合はその直径、また、立方体や球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径を表す。

ハロゲン化銀乳剤の調製装置、方法としては、当業界において公知の種々の方法を用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、酸性法、中性法、アンモニア法のいずれで得られたものであってもよい。該粒子は一時に成長させたものであってもよいし、種粒子を造った後で成長させてもよい。種粒子を造る方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン化物塩を反応させる形式としては、順混合法、逆混合法、同時混合法、それらの組み合わせなど、いずれでもよいが、同時混合法で得られたものが好ましい。更に同時混合法の一形式として、特開  
10 昭54-48521号等に記載されているpAgコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。また、特開昭57-92523号、同57-92524号等に記載の、反応母液中に配置された添加装置から水溶性銀塩及び水溶性ハロゲン化物塩水溶液を供給する装置、ドイツ公開特許2,921,164号等に記載された水溶性銀塩及び水溶性ハロゲン化物塩水溶液を連続的に  
15 濃度変化して添加する装置、特公昭56-501776号等に記載の反応器外に反応母液を取り出し、限外濾過法で濃縮することによりハロゲン化銀粒子間の距離を一定に保ちながら粒子形成を行う装置などを用いてもよい。

更に必要であればチオエーテル等のハロゲン化銀溶剤を用いてもよい。また、メルカプト基を有する化合物、含窒素複素環化合物または増感色素のような化  
20 合物をハロゲン化銀粒子の形成時、または、粒子形成終了の後に添加して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、金化合物を用いる増感法、カルコゲン増感剤を用いる増感法を組み合わせる用いることができる。

適用できるカルコゲン増感剤としては、硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤などを用いることができるが、硫黄増感剤が好ましい。硫黄増感剤としてはチオ硫酸塩、アリルチオカルバミド、チオ尿素、アリルイソチアシアナート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニン、無機硫黄等が挙げられる。硫黄増感剤の添加量としては、適用されるハロゲン化銀乳剤の種類や期待する効果の大きさなどにより変えることが好ましいが、通常、ハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-10} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルの範囲、好ましくは $5 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-5}$ モルの範囲が好ましい。

金増感剤としては、塩化金酸、硫化金等の他各種の金錯体として添加することができ、用いられる配位子化合物としては、ジメチルローダニン、チオシアン酸、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール等を挙げることができる。金化合物の使用量は、ハロゲン化銀乳剤の種類、使用する化合物の種類、熟成条件などによって一様ではないが、通常はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モル $\sim 1 \times 10^{-8}$ モルであることが好ましい。更に好ましくは $1 \times 10^{-5}$ モル $\sim 1 \times 10^{-8}$ モルである。

ハロゲン化銀乳剤の化学増感法としては、還元増感法を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の調製工程中に生じるカブリを防止したり、保存中の性能変動を小さくしたり、現像時に生じるカブリを防止する目的で公知のカブリ防止剤、安定剤を用いることができる。こうした目的に用いることのできる好ましい化合物の例として、特開平2-146036号7頁下欄に記載された一般式(II)で表される化合物を挙げることができ、更に好ましい具体的な化合物としては、同公報の8頁に記載の(IIa-1)~(IIa-8)、(IIb-1)~(IIb-7)の化合物や、1-(3-メトキシフェニル)-5-メ

ルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール等の化合物を挙げることができる。

これらの化合物は、その目的に応じて、ハロゲン化銀乳剤粒子の調製工程、化学増感工程、化学増感工程の終了時、塗布液調製工程などの工程で添加される。これらの化合物の存在下に化学増感を行う場合には、ハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$  モル程度の量で好ましく用いられる。化学増感終了時に添加する場合には、ハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル程度の量が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$  モルがより好ましい。塗布液調製工程においてハロゲン化銀乳剤層に添加する場合には、ハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$  モル程度の量が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルがより好ましい。また、ハロゲン化銀乳剤層以外の層に添加する場合には、塗布被膜中の量が、 $1 \text{ m}^2$  当たり  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル程度の量が好ましい。

感光材料には、イラジエーション防止やハレーション防止の目的で種々の波長域に吸収を有する染料を用いることができる。この目的で、公知の化合物をいずれも用いることができるが、特に、可視域に吸収を有する染料としては、特開平3-251840号308頁に記載のAI-1~11の染料及び特開平6-3770号記載の染料が好ましく用いられ、赤外線吸収染料としては、特開平1-280750号の2頁左下欄に記載の一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物が好ましい分光特性を有し、ハロゲン化銀乳剤の写真特性への影響もなく、また、残色による汚染もなく好ましい。好ましい化合物の具体例として、同公報3頁左下欄~5頁左下欄に挙げられた例示化合物(1)~(45)を挙げることができる。

これらの染料を添加する量として、鮮鋭性を改良する目的には感光材料の未処理試料の680nmにおける分光反射濃度を0.7以上にする量が好ましく、更には0.8以上にすることがより好ましい。

本発明に係る感光材料中に蛍光増白剤を添加することが、白地性を改良でき  
5 好ましい。好ましく用いられる化合物としては、特開平2-232652号記載の一般式IIで示される化合物が挙げられる。

本発明の感光材料をカラー写真感光材料として用いる場合には、イエローカ  
プラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーに組み合わせて400~900nm  
の波長域の特定領域に分光増感されたハロゲン化銀乳剤を含む層を有する。  
10 該ハロゲン化銀乳剤は1種または2種以上の増感色素を組み合わせる含有す  
る。

ハロゲン化銀乳剤に用いる分光増感色素としては、公知の化合物をいずれも  
用いることができるが、青感光性増感色素としては、特開平3-251840  
号28頁に記載のBS-1~8を単独でまたは組み合わせて好ましく用いるこ  
15 とができる。緑感光性増感色素としては、同公報28頁に記載のGS-1~5  
が好ましく用いられる。赤感光性増感色素としては、同公報29頁に記載のRS-1~8が好ましく用いられる。また、半導体レーザーを用いるなどして赤  
外光により画像露光を行う場合には、赤外感光性増感色素を用いる必要がある  
が、赤外感光性増感色素としては、特開平4-285950号6~8頁に記載  
20 のIRS-1~11の色素が好ましく用いられる。また、これらの赤外、赤、  
緑、青感光性増感色素に、特開平4-285950号8~9頁に記載の強色増  
感剤SS-1~SS-9や特開平5-66515号15~17頁に記載の化合  
物S-1~S-17を組み合わせる用いるのが好ましい。



これら増感色素の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子形成から化学増感終了までの任意の時期でよい。増感色素の添加方法としては、メタノール、エタノール、弗素化アルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド等の水混和性有機溶媒や水に溶解して溶液として添加してもよいし、固体分散物として添加してもよい。

本発明の乳化分散物及び感光材料には、本発明のシアン色素形成カプラーが用いられるが、その他の色素形成カプラーを併せて用いてもよいし、または、その他の色素形成カプラーを本発明の色素形成カプラーを用いた乳化分散物を含有するハロゲン化銀乳剤層とは別の写真構成層に用いてもよい。これらを包  
10 括し、本発明に用いられる色素形成カプラーとしては、波長域400～500 nmに分光吸収極大波長を有するイエロー色素形成カプラー、波長域500～600 nmに分光吸収極大波長を有するマゼンタ色素形成カプラー、波長域600～750 nmに分光吸収極大波長を有するシアン色素形成カプラーが代表的である。

15 イエローカプラーとしては、例えば開鎖ケトメチレン系カプラーを用いることができる。

好ましくは特開2002-311540の一般式(Y-I)で表されることを特徴とするイエローカプラーが望ましい。

マゼンタカプラーとしては、例えば、5-ピラゾロン系カプラー、ピラゾロ  
20 ベンツイミダゾール系カプラー、ピラゾロトリアゾール系カプラー、閉鎖アシルアセトニトリル系カプラーを用いることができる。

好ましくは特開2002-311540の一般式(M-Ia)で表されることを特徴とするマゼンタカプラーが望ましい。

写真用添加剤の分散や塗布時の表面張力を調整するため用いられる界面活性剤として好ましい化合物としては、1分子中に炭素数8～30の疎水性基とスルホ基またはその塩を含有するものが挙げられる。具体的には特開昭64-26854号記載のA-1～A-11が挙げられる。また、アルキル基に弗素原子を置換した界面活性剤も好ましく用いられる。これらの分散液は、通常ハロゲン化銀乳剤を含有する塗布液に添加されるが、分散後塗布液に添加される迄の時間、及び塗布液に添加後、塗布迄の時間は短い方が良く、各々10時間以内が好ましく、3時間以内、20分以内がより好ましい。

上記各カプラーには、形成された色素画像の光、熱、湿度等による褪色を防止するため褪色防止剤を併用することが好ましい。特に好ましい化合物としては、特開平2-66541号3頁記載の一般式I及びIIで示されるフェニルエーテル系化合物、特開平3-174150号記載の一般式Bで示されるフェノール系化合物、特開昭64-90445号記載の一般式Aで示されるアミン系化合物、特開昭62-182741号記載の一般式XII、XIII、XIV、XVで示される金属錯体が特にマゼンタ色素用として好ましい。また、特開平1-196049号記載の一般式I'で示される化合物及び特開平5-11417号記載の一般式IIで示される化合物が特にイエロー、シアン色素用として好ましい。

発色色素の吸収波長をシフトさせる目的で、特開平4-114154号9頁左下欄に記載の化合物(d-11)、同公報10頁左下欄に記載の化合物(A'-1)等の化合物を用いることができる。また、これ以外にも、米国特許4,774,187号に記載の蛍光色素放出化合物を用いることもできる。

本発明に係る感光材料には、現像主薬酸化体と反応する化合物を感光層と感光層の間の層に添加して色濁りを防止したり、また、ハロゲン化銀乳剤層に添

加してカブリ等を改良することが好ましい。このための化合物としてはハイドロキノン誘導体が好ましく、更に好ましくは2, 5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノンのようなジアルキルハイドロキノンである。特に好ましい化合物は、特開平4-133056号記載の一般式IIで示される化合物であり、同公報153~14頁記載の化合物II-1~II-14及び17頁記載の化合物1が挙げられる。

感光材料には、バインダーとしてゼラチンを用いることが有利であるが、必要に応じてゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一または共重合体の如き  
10 合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

これらバインダーの硬膜剤としてはビニルスルホン型硬膜剤やクロロトリアジン型硬膜剤を単独または併用して使用することが好ましい。特開昭61-249054号、同61-245153号記載の化合物を使用することが好ましい。

15 また、写真性能や画像保存性に悪影響する黴や細菌の繁殖を防ぐためコロイド層中に特開平3-157646号記載のような防腐剤及び抗黴剤を添加することが好ましい。また、感光材料または処理後の試料の表面の物性を改良するため保護層に特開平6-118543号や特開平2-73250号記載の滑り剤やマット剤を添加することが好ましい。

20 本発明に係る感光材料に用いる支持体としては、どのような材質を用いてもよく、ポリエチレン(PE)やポリエチレンテレフタレート(PET)で被覆した紙、天然パルプや合成パルプから成る紙支持体、塩化ビニルシート、白色顔料を含有してもよいポリプロピレン、PET支持体、バライタ紙などを用い

ることができる。中でも、原紙の両面に耐水性樹脂被覆層を有する支持体が好ましい。耐水性樹脂としてはPEやPETまたはそれらのコポリマーが好ましい。

支持体に用いられる白色顔料としては、無機または有機の白色顔料を用いることができる。好ましくは無機の白色顔料が用いられる。例えば硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉珪酸、合成珪酸塩等のシリカ類、珪酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。白色顔料として好ましくは硫酸バリウム、酸化チタンである。

- 10 支持体の表面の耐水性樹脂層中に含有される白色顔料の量は、鮮鋭性を改良する上で13質量%以上が好ましく、更には15質量%が好ましい。

本発明に用いられる紙支持体の耐水性樹脂層中の白色顔料の分散度は、特開平2-28640号に記載の方法で測定することができる。この方法で測定した時に、白色顔料の分散度が前記公報に記載の変動係数として0.20以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。

また、支持体の中心面平均粗さ(SRa)の値が0.15 $\mu$ m以下、更には0.12 $\mu$ m以下である方が光沢性が良いという効果が得られ、より好ましい。また、反射支持体の白色顔料含有耐水性樹脂中や塗布された親水性コロイド層中に、処理後の白地部の分光反射濃度バランスを調整し、白色性を改良するため、群青、油溶性染料等の微量の青味付剤や赤味付剤を添加することが好ましい。

感光材料は、必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火炎処理等を施した後、直接または下塗層(支持体表面の接着性、帯電防止性、寸度安

定性、耐摩擦性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性またはその他の特性を向上するための1または2以上の下塗層)を介して塗布されていてもよい。

ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させるために増粘剤を用いてもよい。塗布法としては2種以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に  
5 有用である。

本発明の感光材料を用いて写真画像を形成するには、ネガ上に記録された画像を、プリントしようとする感光材料上に光学的に結像させて焼き付けてもよいし、画像を一旦デジタル情報に変換した後その画像をCRT(陰極線管)上に  
10 に結像させ、この像をプリントしようとする感光材料上に結像させて焼き付けてもよいし、デジタル情報に基づいてレーザー光の強度を変化させて走査することによって焼き付けてもよい。

本発明は、現像主薬を感光材料中に内蔵していない感光材料に適用することが好ましく、特に直接鑑賞用の画像を形成する感光材料に適用することが好ましい。  
15 しい。例えばカラーペーパー、カラー反転ペーパー、ポジ画像を形成する感光材料、ディスプレイ用感光材料、カラープルーフ用感光材料を挙げることができる。特に反射支持体を有する感光材料に適用することが好ましい。

本発明の感光材料は、発色現像後、漂白処理及び定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に行ってもよい。定着処理の後には、通常は水洗処理が行  
20 われる。また、水洗処理の代替として、安定化処理を行ってもよい。感光材料の現像処理に用いる現像処理装置としては、処理槽に配置されたローラーに感光材料を挟んで搬送するローラートランスポートタイプであっても、ベルトに感光材料を固定して搬送するエンドレスベルト方式であってもよいが、処理槽

をスリット状に形成して、この処理槽に処理液を供給すると共に感光材料を搬送する方式や処理液を噴霧状にするスプレー方式、処理液を含浸させた担体との接触によるウェット方式、粘性処理液による方式なども用いることができる。大量に処理する場合には、自動現像機を用いてランニング処理されるのが通常  
5 だが、この際、補充液の補充量は少ない程好ましく、環境適正等より最も好ましい処理形態は、補充方法として錠剤の形態で処理剤を添加することであり、公開技報 9 4 - 1 6 9 3 5 号に記載の方法が最も好ましい。

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

#### 10 実施例 1

(試料 1 0 1 の作製)

坪量  $170 \text{ g/m}^2$  の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 13 質量% の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンを  
15 ラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体をコロナ放電処理した後、ゼラチン下塗層を設け、更に以下に示す構成の各層を塗設して、ハロゲン化銀カラー写真感光材料である試料 1 0 1 を作製した。

但し、塗布液は下記の如く調製した。

#### 第 1 層塗布液

20 イエローカプラー (Y-1) 23.4 g、色素画像安定化剤 (ST-1) 3.34 g、色素画像安定化剤 (ST-2) 3.34 g、色素画像安定化剤 (ST-5) 3.34 g、ステイン防止剤 (HQ-1) 0.34 g、画像安定剤 A 5.0 g、高沸点有機溶媒 (DBP) 5.0 g 及び高沸点有機溶媒 (DNP) 1.

67 g に酢酸エチル 60 ml を加えて溶解し、10%界面活性剤 (SU-1) 5 ml を含有する7%ゼラチン水溶液 320 ml と混ぜて超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させ、イエローカプラー分散液 500 ml を作製した。この分散液を、下記条件で調製した青感性乳剤と混合した後、塗布用として界面活性剤 (SU-2) を塗布液 1 L に対し 0.765 g 相当となるように添加し、第1層塗布液を調製した。

第2層～第7層塗布液も上記第1層塗布液と同様に下表の塗布量になるように各塗布液を調製した。

硬膜剤としては、第2層及び第4層に (H-1)、第7層に (H-2) を添加した。また、各層には、表面張力用の塗布助剤として、界面活性剤 (SU-2)、(SU-3) を添加した。また、防腐剤としては、(F-1) を全量が 0.04 g/m<sup>2</sup> となるように添加した。尚、下記に記載のハロゲン化銀乳剤は、銀に換算した値で示した。

[試料 101 の構成]

15	第7層 (保護層)	g / m <sup>2</sup>
	ゼラチン	1.00
	DBP	0.002
	DIDP	0.002
	二酸化珪素	0.003
20	第6層 (紫外線吸収層)	
	ゼラチン	0.40
	紫外線吸収剤 (UV-1)	0.084
	紫外線吸収剤 (UV-2)	0.027

	紫外線吸収剤 ( U V - 3 )	0. 1 1 4
	ステイン防止剤 ( H Q - 5 )	0. 0 4
	P V P	0. 0 3
	第 5 層 ( 赤感性層 )	
5	ゼラチン	1. 3 0
	赤感性ハロゲン化銀乳剤 ( E m - R )	0. 2 1
	シアンカプラー ( C - 1 )	0. 2 2
	シアンカプラー ( C - 2 )	0. 0 6
	色素画像安定化剤 ( S T - 1 )	0. 0 6
10	ステイン防止剤 ( H Q - 1 )	0. 0 0 4
	D B P	0. 1 0
	D O P	0. 2 0
	第 4 層 ( 紫外線吸収層 )	
	ゼラチン	0. 9 4
15	紫外線吸収剤 ( U V - 1 )	0. 1 9 6
	紫外線吸収剤 ( U V - 2 )	0. 0 6 3
	紫外線吸収剤 ( U V - 3 )	0. 2 6 6
	A I - 1	0. 0 2
	ステイン防止剤 ( H Q - 5 )	0. 1 0
20	第 3 層 ( 緑感性層 )	
	ゼラチン	1. 3 0
	A I - 2	0. 0 1
	緑感性ハロゲン化銀乳剤 ( E m - G )	0. 1 4



	マゼンタカプラー (M-1)	0. 2 0
	色素画像安定化剤 (S T-3)	0. 2 0
	色素画像安定化剤 (S T-4)	0. 1 7
	D I D P	0. 1 3
5	D B P	0. 1 3
	第2層 (中間層)	
	ゼラチン	1. 2 0
	A I-3	0. 0 1
	ステイン防止剤 (H Q-2)	0. 0 3
10	ステイン防止剤 (H Q-3)	0. 0 3
	ステイン防止剤 (H Q-4)	0. 0 5
	ステイン防止剤 (H Q-5)	0. 2 3
	D I D P	0. 0 4
	D B P	0. 0 2
15	蛍光増白剤 (W-1)	0. 1 0
	第1層 (青感性層)	
	ゼラチン	1. 2 0
	青感性ハロゲン化銀乳剤 (E m-B)	0. 2 6
	イエローカプラー (Y-1)	0. 7 0
20	色素画像安定化剤 (S T-1)	0. 1 0
	色素画像安定化剤 (S T-2)	0. 1 0
	ステイン防止剤 (H Q-1)	0. 0 1
	色素画像安定化剤 (S T-5)	0. 1 0

画像安定剤 A 0. 1 5

D N P 0. 0 5

D B P 0. 1 5

支持体：ポリエチレンラミネート紙（微量の着色剤を含有）

5 なお、上記の各ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して表示した。

以下に、上記試料 1 0 1 の作製に用いた各添加剤の詳細を示す。

D B P：ジブチルフタレート

D N P：ジノニルフタレート

D O P：ジオクチルフタレート

10 D I D P：ジ- i -デシルフタレート

P V P：ポリビニルピロリドン

H-1：テトラキス（ビニルスルホニルメチル）メタン

H-2：2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ- s -トリアジン・ナトリウム

H Q-1：2, 5-ジ- t -オクチルヒドロキノン

15 H Q-2：2, 5-ジ- s e c -ドデシルヒドロキノン

H Q-3：2, 5-ジ- s e c -テトラデシルヒドロキノン

H Q-4：2- s e c -ドデシル-5- s e c -テトラデシルヒドロキノ  
ン

H Q-5：2, 5-ジ[(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル)

20 ブチル] ヒドロキノン

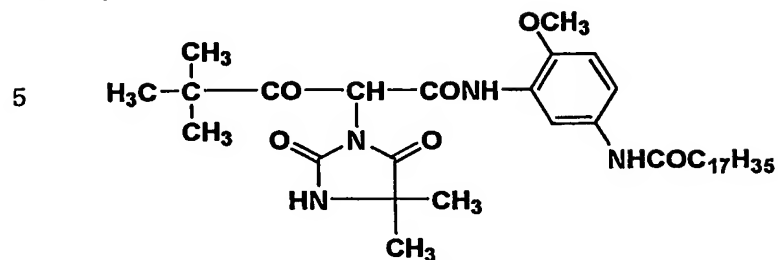
画像安定剤 A：P- t -オクチルフェノール

S U-1：トリ- i -プロピル-ナフタレンスルホン酸ナトリウム

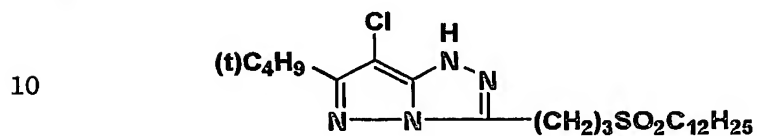
S U-2：スルホ琥珀酸ジ（2-エチルヘキシル）ナトリウム

S U-3: スルホ琥珀酸ジ(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, -オクタフルオロペンチル)ナトリウム

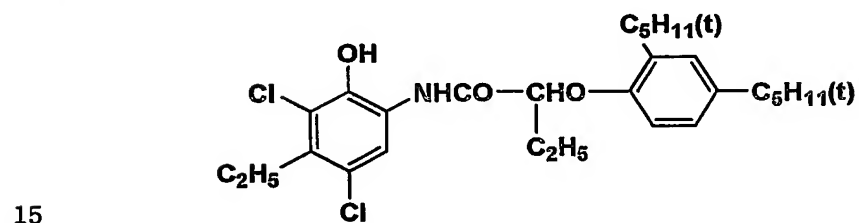
**Y-1**



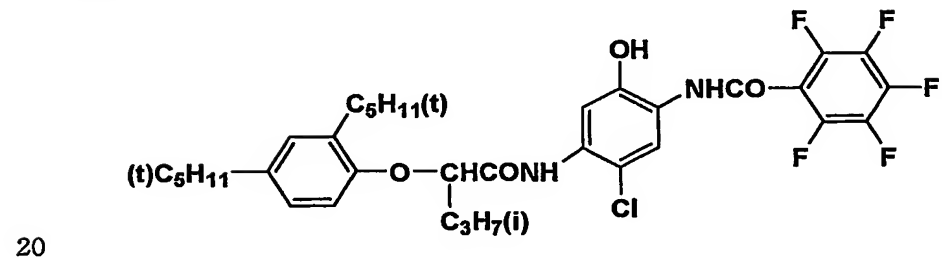
**M-1**



**C-1**

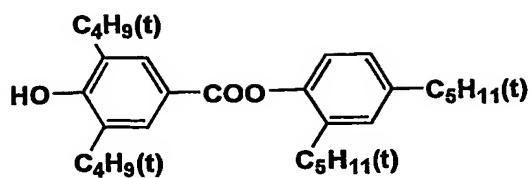


**C-2**

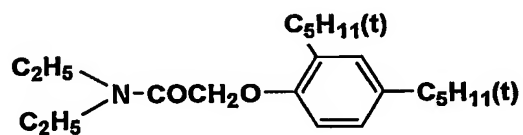


51

ST-1

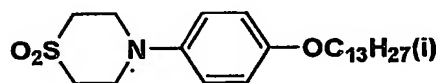


5 ST-2

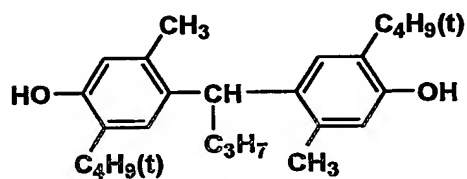


ST-3

10

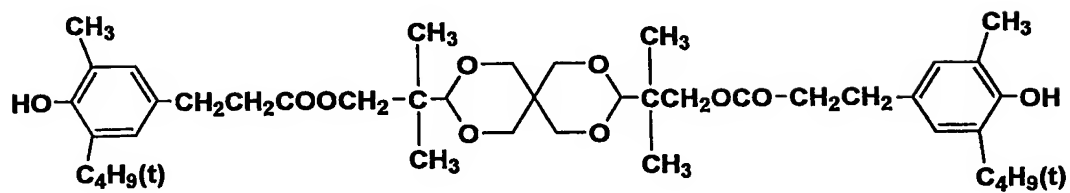


ST-4



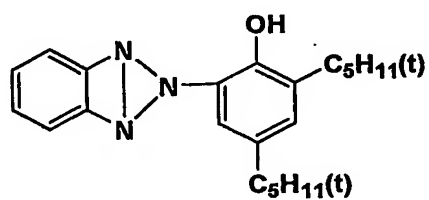
15

ST-5

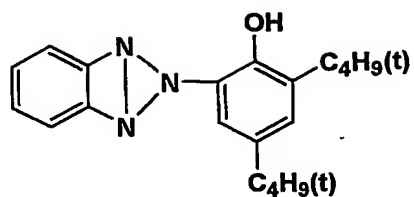
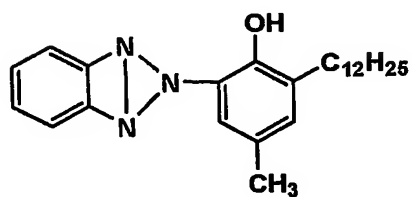
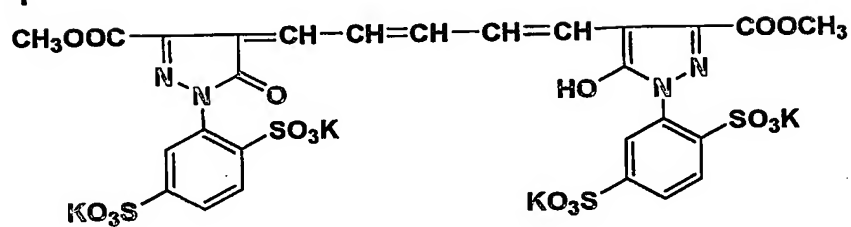


20

UV-1

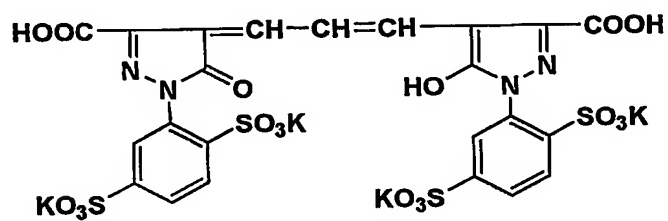


## UV-2

5  
UV-310  
AI-1

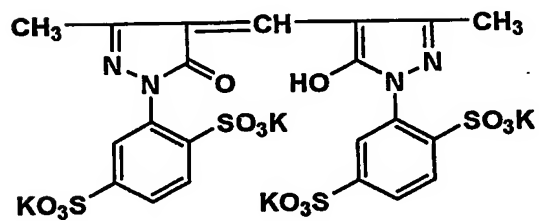
## AI-2

15

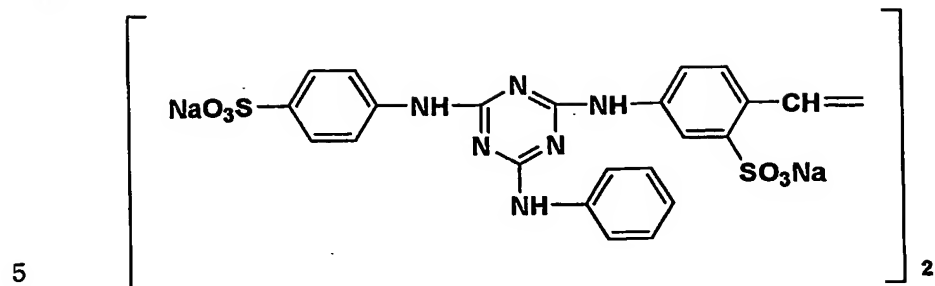


## AI-3

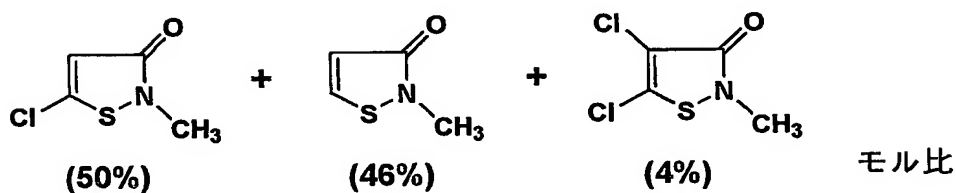
20



W-1



F-1



## 〔青感性ハロゲン化銀乳剤の調製〕

40℃に保温した2%ゼラチン水溶液1リットル中に下記（A液）及び（B液）をpAg=7.3、pH=3.0に制御しつつ30分かけて同時添加し、更に下記（C液）及び（D液）をpAg=8.0、pH=5.5に制御しつつ180分かけて同時添加した。この時、pAgの制御は特開昭59-45437号記載の方法により行い、pHの制御は硫酸または水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。

## （A液）

塩化ナトリウム	3.42 g
臭化カリウム	0.03 g
水を加えて	200 ml

## （B液）

硝酸銀	10 g
-----	------

水を加えて

200 ml

(C液)

塩化ナトリウム

102.7 g

$K_2IrCl_6$

$4 \times 10^{-8}$  モル/モル Ag

5  $K_4Fe(CN)_6$

$2 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag

臭化カリウム

1.0 g

水を加えて

600 ml

(D液)

硝酸銀

300 g

10 水を加えて

600 ml

添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径0.71  $\mu m$ 、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1を得た。次に(A液)と(B液)の添加時間及び

15 (C液)と(D液)の添加時間を変更した以外はEMP-1と同様にして平均粒径0.64  $\mu m$ 、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤EMP-1Bを得た。

上記EMP-1に対し、下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行った。また、EMP-1Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感された

20 EMP-1とEMP-1Bを銀量で1:1の割合で混合し、青感性ハロゲン化銀乳剤(Em-B)を得た。

チオ硫酸ナトリウム

0.8 mg/モル Ag X

塩化金酸

0.5 mg/モル Ag X

安定剤：S T A B - 1	$3 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
安定剤：S T A B - 2	$3 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
安定剤：S T A B - 3	$3 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
増感色素：B S - 1	$4 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
5 増感色素：B S - 2	$1 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X

〔緑感性ハロゲン化銀乳剤の調製〕

(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤EMP-2を得た。次に、(A液)  
 10 と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして、平均粒径 $0.50\mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤EMP-2Bを得た。

上記EMP-2に対し、下記化合物を用い $55^\circ\text{C}$ にて最適に化学増感を行った。またEMP-2Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-2とEMP-2Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し、緑感性ハロゲン化銀  
 15 乳剤(Em-G)を得た。

チオ硫酸ナトリウム	$1.5\text{mg}$ ／モル A g X
塩化金酸	$1.0\text{mg}$ ／モル A g X
安定剤：S T A B - 1	$3 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
20 安定剤：S T A B - 2	$3 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
安定剤：S T A B - 3	$3 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X
増感色素：G S - 1	$4 \times 10^{-4}$ モル／モル A g X

〔赤感性ハロゲン化銀乳剤の調製〕



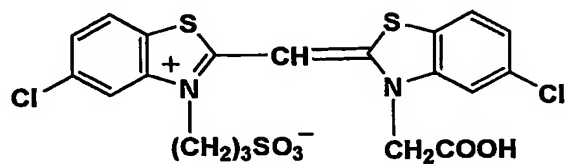
(A液)と(B液)の添加時間及び(C液)と(D液)の添加時間を変更する以外はEMP-1と同様にして平均粒径 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤EMP-3を得た。また平均粒径 $0.38\mu\text{m}$ 、変動係数 $0.08$ 、塩化銀含有率 $99.5\%$ の単分散立方体乳剤EMP-3Bを得た。

上記EMP-3に対し、下記化合物を用い $60^\circ\text{C}$ にて最適に化学増感を行った。またEMP-3Bに対しても同様に最適に化学増感した後、増感されたEMP-3とEMP-3Bを銀量で $1:1$ の割合で混合し赤感性ハロゲン化銀乳剤(E m-R)を得た。

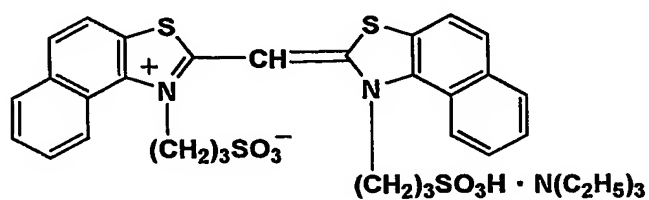
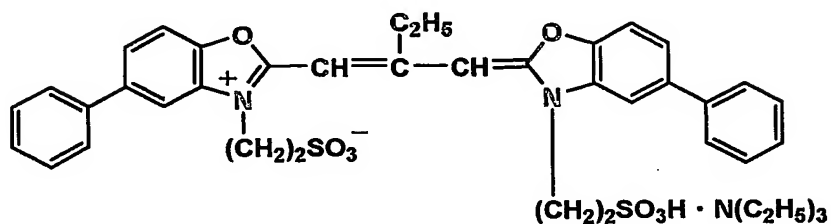
- |    |  |  |
|----|--|--|
| 10 | チオ硫酸ナトリウム                              | $1.8\text{mg}/\text{モル Ag X}$              |
|    | 塩化金酸                                   | $2.0\text{mg}/\text{モル Ag X}$              |
|    | 安定剤: STAB-1                            | $3 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モル Ag X}$ |
|    | 安定剤: STAB-2                            | $3 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モル Ag X}$ |
|    | 安定剤: STAB-3                            | $3 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モル Ag X}$ |
| 15 | 増感色素: RS-1                             | $1 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モル Ag X}$ |
|    | 増感色素: RS-2                             | $1 \times 10^{-4}\text{モル}/\text{モル Ag X}$ |
|    | STAB-1: 1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール |  |
|    | STAB-2: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール           |  |
| 20 | STAB-3: 1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール   |  |

また、赤感性乳剤には、SS-1をハロゲン化銀1モル当たり $2.0 \times 10^{-3}$ モル添加した。

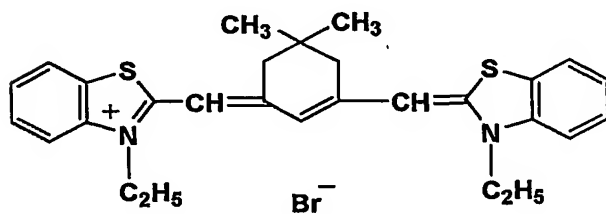
上記各色感性乳剤の調製に用いた各添加剤の詳細を、以下に示す。

**BS-1**

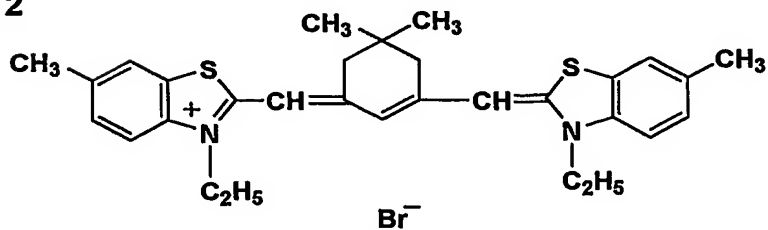
5

**BS-2****GS-1**

10

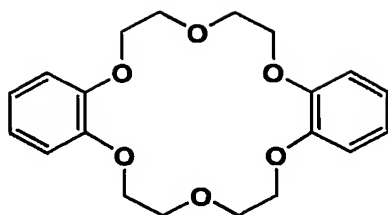
**RS-1**

15

**RS-2**

20

SS-1



5

(試料 102～123 の作製)

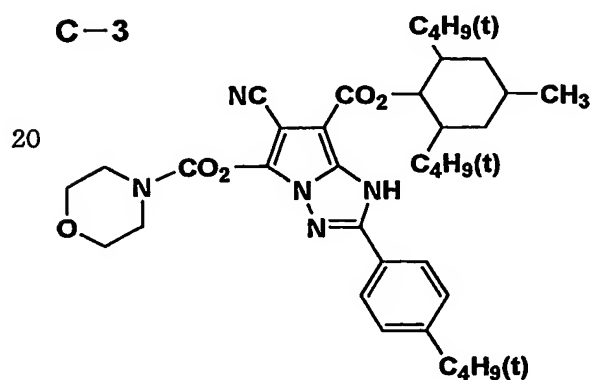
上記試料 101 の作製において、シアンカプラー (C-1) / (C-2)、色素画像安定化剤 (ST-1)、高沸点有機溶媒 (DBP) / (DOP) の代わりに、下表に示すシアンカプラー (本発明のカプラーについては例示化合物 No. 10 で示す。)、色素画像安定化剤、高沸点有機溶媒 (本発明の有機溶媒については例示化合物 No. で示す。) を用い、下表に記載の構成からなる試料 102～123 を作製した。(括弧内の数値は塗布量  $\text{g}/\text{m}^2$  を表す。)

試料 番号	シアンカプラー	色素画像 安定化剤	高沸点 有機溶媒	備考
5	1 0 1 C-1 ( 0. 2 2 )	S T-1	D B P ( 0. 1 )	比較例
	/C-2 ( 0. 0 6 )	( 0. 0 6 )	/D O P ( 0. 2 )	
	1 0 2 C-1 ( 0. 2 8 )	—	H B S-1 ( 0. 3 )	比較例
10	1 0 3 C-1 ( 0. 2 8 )	—	画像安定化剤 C ( 0. 3 )	比較例
	1 0 4 C-1 ( 0. 2 8 )	—	H B S-2 ( 0. 3 )	比較例
	1 0 5 C-1 ( 0. 2 8 )	—	A-3 ( 0. 3 )	本発明
	1 0 6 C-1 ( 0. 2 8 )	—	H B S-1 ( 0. 1 ) /A-3 ( 0. 2 )	本発明
15	1 0 7 C-1 ( 0. 2 8 )	—	A-4 ( 0. 3 )	本発明
	1 0 8 C-1 ( 0. 2 8 )	—	A-1 2 ( 0. 3 )	本発明
	1 0 9 3-5 ( 0. 2 8 )	—	H B S-1 ( 0. 3 )	比較例
	1 1 0 3-5 ( 0. 2 8 )	S T-3 ( 0. 0 6 )	H B S-1 ( 0. 3 )	比較例
	1 1 1 3-5 ( 0. 2 8 )	S T-6 ( 0. 0 6 )	H B S-1 ( 0. 3 )	比較例
20	1 1 2 3-5 ( 0. 2 8 )	—	A-3 ( 0. 3 )	本発明
	1 1 3 C-1 ( 0. 2 2 ) /3-5 ( 0. 0 6 )	—	H B S-1 ( 0. 3 )	比較例
	1 1 4 C-1 ( 0. 2 2 )	U V-4	H B S-1 ( 0. 3 )	比較例

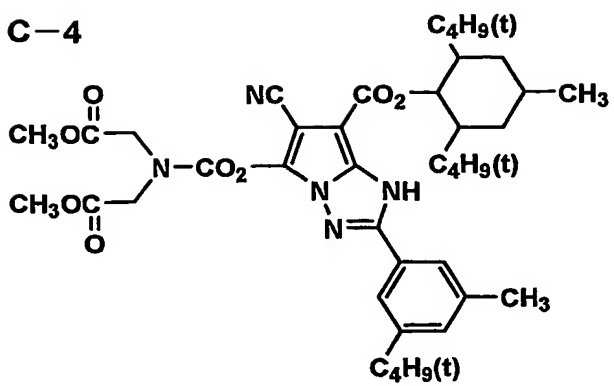
	／3-5 (0.06)	(0.06)		
115	C-1 (0.22)	—	A-3 (0.3)	本発明
	／3-5 (0.06)			
116	C-1 (0.22)	—	HBS-1 (0.1)	本発明
5	／3-5 (0.06)		／A-3 (0.2)	
117	C-1 (0.22)	—	A-4 (0.3)	本発明
	／3-5 (0.06)			
118	C-3 (0.28)	—	HBS-1 (0.3)	比較例
119	C-3 (0.28)	—	A-3 (0.3)	本発明
10 120	C-4 (0.28)	—	HBS-1 (0.3)	比較例
121	C-4 (0.28)	—	A-3 (0.3)	本発明
122	C-5 (0.28)	—	HBS-1 (0.3)	比較例
123	C-5 (0.28)	—	A-3 (0.3)	本発明

15 画像安定化剤C： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$

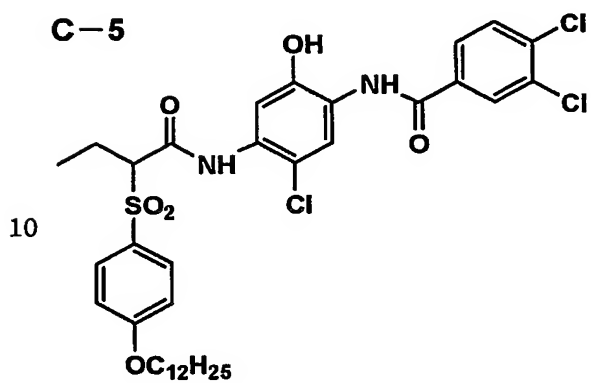
上表で用いた、化合物C-3～5、ST-6、UV-4、HBS-1、HBS-2の構造を下記に示す。



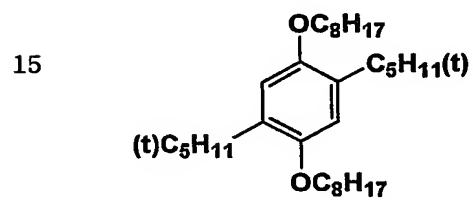
**C-4**



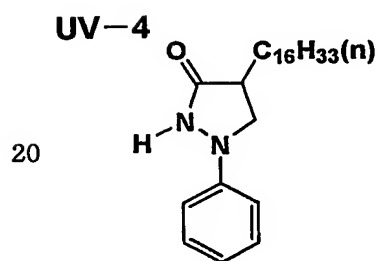
**C-5**



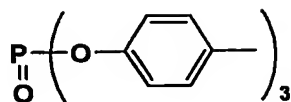
**ST-6**



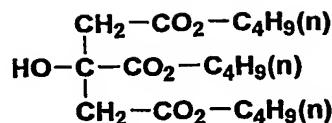
**UV-4**



HBS-1



HBS-2



## 5 《ハロゲン化銀カラー写真感光材料の評価》

このようにして作製した各試料について、以下の方法に従って、発色性、耐光性、処理安定性及び白地を評価した。

(露光、及び現像処理)

各試料に対し、 $10^{-8}$ 秒露光のキセノンフラッシュ高照度露光用感光計(山下電装(株)製SX-20型)を用いてウェッジ露光し、下記の工程により現像処理を行った。

	処理工程	処 理 温 度	時間	補充量
	発色現像	$38.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$	45秒	$80\text{ ml}/\text{m}^2$
	漂白定着	$35.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$	45秒	$120\text{ ml}/\text{m}^2$
15	安定化	$30 \sim 34^\circ\text{C}$	60秒	$150\text{ ml}/\text{m}^2$
	乾 燥	$60 \sim 80^\circ\text{C}$	30秒	

現像処理液の組成を下記に示す。

〔発色現像液タンク液及び補充液〕		タンク液	補充液
	純水	800 ml	800 ml
20	トリエチレンジアミン	2 g	3 g
	ジエチレングリコール	10 g	10 g
	臭化カリウム	0.01 g	—
	塩化カリウム	3.5 g	—

- |  |        |        |
|--|--------|--------|
| 亜硫酸カリウム  | 0.25 g | 0.5 g  |
| N-エチル-N-( $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩 | 6.0 g  | 10.0 g |
| N, N-ジエチルヒドロキシルアミン                                   | 6.8 g  | 6.0 g  |
| 5 トリエタノールアミン   | 10.0 g | 10.0 g |
| ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩                                 | 2.0 g  | 2.0 g  |
| 蛍光増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)                      | 2.0 g  | 2.5 g  |
| 炭酸カリウム   | 30 g   | 30 g   |
- 10 水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.10に、補充液はpH=10.60に調整する。
- 〔漂白定着液タンク液及び補充液〕
- |                               |         |
|-------------------------------|---------|
| ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩     | 65 g    |
| ジエチレントリアミン五酢酸                 | 3 g     |
| 15 チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)         | 100 ml  |
| 2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール | 2.0 g   |
| 亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)             | 27.5 ml |
- 水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウムまたは氷酢酸でpH=5.0に調整する。
- 20 〔安定化液タンク液及び補充液〕
- |                            |        |
|----------------------------|--------|
| o-フェニルフェノール                | 1.0 g  |
| 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン | 0.02 g |
| 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン       | 0.02 g |



ジエチレングリコール	1. 0 g
蛍光増白剤（チノパール S F P）	2. 0 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1. 8 g
塩化ビスマス（45%水溶液）	0. 65 g
5 硫酸マグネシウム・7水塩	0. 2 g
P V P	1. 0 g
アンモニア水（水酸化アンモニウム25%水溶液）	2. 5 g
ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩	1. 5 g
水を加えて全量を1リットルとし、硫酸またはアンモニア水でpH=7. 5	

10 に調整する。

（各試料の評価）

《発色性》

各試料の赤色光反射濃度（ $D_{max}^R$ ）をPDA-65濃度計（コニカ株式会社製）を用いて測定した最大濃度を発色性の目安とした。

15 《耐光性》

各試料をアンダーグラス屋外暴露台に投入し2ヶ月間太陽光で曝射した時の曝射前後での赤色光反射濃度をPDA-65（前出）で測定した。光による褪色の度合い（褪色率）を下式から求めた。

$$\text{褪色率}(\%) = \{(D_{1.0}^R - D^R) / D_{1.0}^R\} \times 100$$

20 ここに、 $D_{1.0}^R$ ：光曝射前の濃度（1. 0の点）  $D^R$ ：光曝射後の濃度

《処理安定性》

前述の漂白定着液タンク液及び補充液のpHを4. 0した以外は同様な処理をした各試料の赤色光反射濃度（ $D_{max}^R$ ）4. 0をPDA-65濃度計（コニ

カ株式会社製）を用いて測定した最大濃度と通常処理の赤色光反射濃度（ $D_{max}^R$ ）との差 $\Delta$ （ $D_{max}^R$ ）を処理安定性の目安とした。

#### 《白地》

前述の安定化処理工程の補充量を 120 ml にした以外は同様な処理をした  
5 各試料を被験者 10 人によって 10 段階で目視評価をし、平均した数値を白地の目安とした。ここに、数値が大きいほど白地が良い、数値が小さいほど白地が悪いとする。

得られた評価結果を下表に示す。

試料 番号	発色性 $D_{max}^R$	耐光性 褪色率 (%)	処理安定性 $\Delta D_{max}^R$	白地 目視評価	備考
5	1 0 1	2. 1 0	7 0	- 0. 3 0	7. 8 比較例
	1 0 2	2. 1 1	7 9	- 0. 4 0	7. 4 比較例
	1 0 3	2. 1 5	7 7	- 0. 3 8	7. 9 比較例
	1 0 4	2. 0 8	7 4	- 0. 4 1	7. 5 比較例
	1 0 5	2. 2 0	9 0	- 0. 2 0	8. 0 本発明
10	1 0 6	2. 1 8	8 5	- 0. 2 3	7. 9 本発明
	1 0 7	2. 2 1	8 9	- 0. 2 1	7. 8 本発明
	1 0 8	2. 1 7	8 7	- 0. 2 3	8. 1 本発明
	1 0 9	2. 1 4	6 0	- 0. 0 5	8. 3 比較例
	1 1 0	2. 1 3	7 0	- 0. 0 4	2. 8 比較例
15	1 1 1	2. 1 5	6 9	- 0. 0 6	2. 3 比較例
	1 1 2	2. 2 5	7 5	- 0. 0 1	8. 8 本発明
	1 1 3	2. 1 4	7 5	- 0. 1 5	8. 2 比較例
	1 1 4	2. 1 0	8 5	- 0. 1 3	1. 5 比較例
	1 1 5	2. 2 5	9 0	- 0. 0 6	9. 0 本発明
20	1 1 6	2. 2 2	8 3	- 0. 0 8	8. 8 本発明
	1 1 7	2. 2 4	8 9	- 0. 0 7	8. 6 本発明
	1 1 8	2. 1 1	5 8	- 0. 0 7	7. 4 比較例
	1 1 9	2. 2 0	7 0	- 0. 0 4	7. 5 本発明
	1 2 0	2. 1 2	5 9	- 0. 0 8	7. 1 比較例

1 2 1	2. 2 2	7 0	- 0. 0 5	7. 2	本発明
1 2 2	2. 0 5	8 0	- 0. 0 6	7. 0	比較例
1 2 3	2. 1 4	8 8	- 0. 0 2	7. 3	本発明

- 5 上表から明らかなように、本発明に係る一般式 (A) で表される化合物を用いると、発色性、耐光性、処理安定性、白地が向上することが分かる。特に、本発明の一般式 (A) で表される化合物の  $R_{.1}$  が炭素数 8 ~ 24 のアルキル基、かつ  $R_{.2}$  がアリール基であるとき、上記各性能の向上が大きいことが分かる。

## 実施例 2

- 10 実施例 1 にて作製した各試料を 127 mm 巾のロール状に加工し、下記の様にしてデジタル露光適性を評価した。

コニカカラー New CENTURIA 400 の現像済みネガ画像を、コニカ製フィルムスキャナ Q scan 1202 JW を用いてデジタルデータ化し、アドビ社製ソフト photoshop (Ver. 5. 5) で取り扱える環境とした。取り込んだ画像に様々なサイズの文字と細線を加えて一つの画像データとして、下記の様なデジタル走査露光装置で露光できるように操作した。

光源として半導体レーザー GaAlAs (発振波長 808. 5 nm) を励起光源とした YAG 固体レーザー (発振波長 946 nm) を KNbO<sub>3</sub> の SHG 結晶により波長変換して取り出した 473 nm と、半導体レーザー GaAlAs (発振波長 808. 7 nm) を励起光源とした YVO<sub>4</sub> 固体レーザー (発振波長 1064 nm) を KTP の SHG 結晶により波長変換して取り出した 532 nm と、AlGaInP (発振波長約 670 nm) とを用いた。3色それぞれのレーザー光をポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、カラ

一印画紙上に順次走査露光できる様な装置を作製した。露光量は、半導体レーザーの光量を電氣的にコントロールした。走査露光は400 dpi（尚、dpiとは2.54 cm当たりのドット数を表す。）で行い、この時の1画素当たりの露光時間は $5 \times 10^{-8}$ 秒であった。

- 5 各試料において最適のプリント画像が得られるように露光量を種々調整した上で走査露光後、実施例1の処理を下記の様に変更し、キャビネサイズのプリント画像を得た。

実施例1において下記の様に変更した処理を行った。

	処理工程	処 理 温 度	時間	補充量
10	発色現像	38.0 ± 0.3 °C	22 秒	81 ml / m <sup>2</sup>
	漂白定着	35.0 ± 0.5 °C	22 秒	54 ml / m <sup>2</sup>
	安定化	30 ~ 34 °C	25 秒	150 ml / m <sup>2</sup>
	乾 燥	60 ~ 80 °C	30 秒	

現像処理液の組成を下記に示す。

	タンク液	補充液
15 <発色現像液タンク液及び補充液>		
純水	800 ml	800 ml
ジエチレングリコール	10 g	10 g
臭化カリウム	0.01 g	—
塩化カリウム	3.5 g	—
20 亜硫酸カリウム	0.25 g	0.5 g
N-エチル-N-(βメタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	6.0 g	10.5 g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	3.5 g	6.0 g

N, N-ビス(2-スルホエチル)ヒドロキシルアミン

3.5 g      6.0 g

トリエタノールアミン

10.0 g      10.0 g

ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩

2.0 g      2.0 g

5 蛍光増白剤(4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体)

2.0 g      2.5 g

炭酸カリウム

30 g      30 g

水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.1に、補充液はpH=10.6に調整する。

10 <漂白定着液タンク液及び補充液>

タンク液

補充液

ジエチレントリアミン五酢酸第二鉄アンモニウム2水塩

100 g      50 g

ジエチレントリアミン五酢酸

3 g      3 g

チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)

200 ml      100 ml

15 2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール

2.0 g      1.0 g

亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)

50 ml      25 ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウムまたは氷酢酸でpH=7.0に、補充液はpH6.5に調整する。

20 <安定化液タンク液及び補充液>

o-フェニルフェノール

1.0 g

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン

0.02 g

2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン

0.02 g

ジエチレングリコール	1. 0 g
蛍光増白剤（チノパール S F P）	2. 0 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	1. 8 g
P V P	1. 0 g
5 アンモニア水（水酸化アンモニウム 25%水溶液）	2. 5 g
エチレンジアミン四酢酸	1. 0 g
亜硫酸アンモニウム（40%水溶液）	10 ml
水を加えて全量を1リットルとし、硫酸またはアンモニア水で pH = 7. 5 に調整する。	

- 10 得られたプリントを実施例1と同様な評価を行ったところ、本発明の試料は実施例1と同様に優れた性能を再現した。

### 実施例3

コニカカラー New CENTURIA 400の現像済みネガ画像、コニ  
カクローム SINBI 200ハイクォリティーの現像済みポジ画像、及びコニ  
15 カ製デジタルカメラ Digital Revio KD-200Zによる撮像  
画像データから、各々以下のようにしてプリント画像を得た。

実施例1にて作製した試料を127mm巾のロール状に加工し、コニカ製デ  
ジタルミニラボシステム QD-21 SUPER（プリントプロセッサ QDP  
-1500 SUPER、処理ケミカルとして ECOJET-HQA-P を使用  
20 し、プロセス名 CPK-HQA-P に従って処理）にて露光処理して、実施例  
1と同様に評価した。実施例1と同様に、本発明に関わる試料において優れた  
効果が得られた。

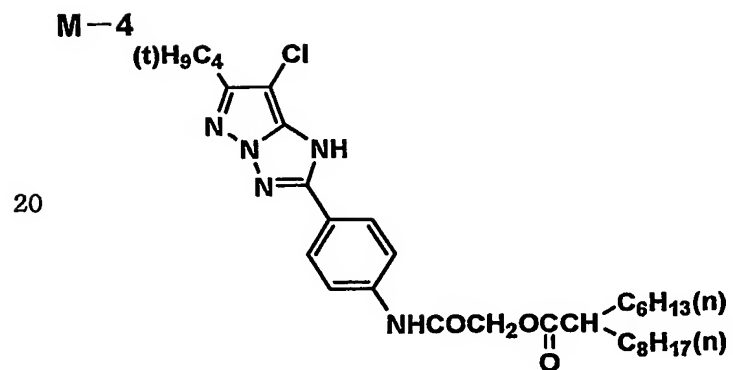
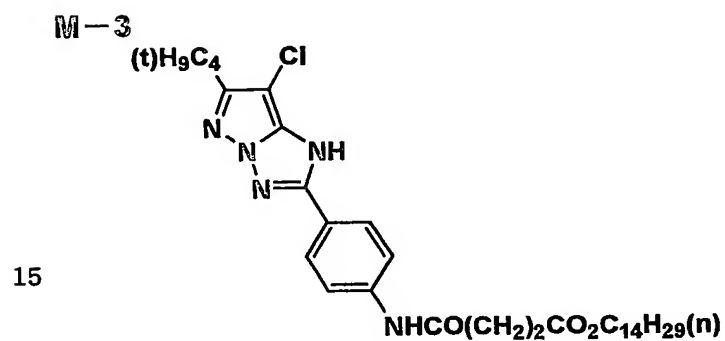
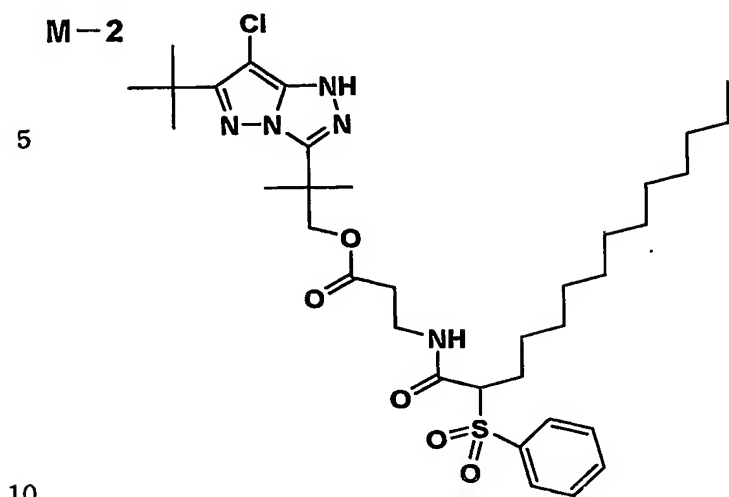
### 実施例4

下表に示す構成で実施例 1 と同様に試料 201～220 を作製し、実施例 1 と同様な手法で、発色性と耐光性を評価した。但し、測定濃度は緑色光反射濃度とした。(表中、マゼンタカプラー、色素画像安定化剤、高沸点有機溶媒の塗布量は、各々、 $0.2 \text{ g/m}^2$ 、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 、 $0.3 \text{ g/m}^2$ とした。)



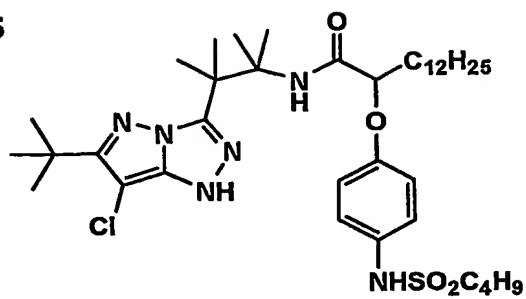
	試料 番号	マゼンタ カプラー	色素画像 安定化剤	高沸点 有機溶媒	備考
	201	M-1	ST-3	DIDP	比較例
5	202	M-1	ST-3	画像安定化剤C	比較例
	203	M-1	ST-3	HBS-1	比較例
	204	M-1	ST-3	A-1	本発明
	205	M-1	ST-3	A-2	本発明
	206	M-1	ST-3	A-3	本発明
10	207	M-1	ST-3	A-4	本発明
	208	M-2	ST-3	HBS-1	比較例
	209	M-2	ST-3	A-3	本発明
	210	M-2	ST-3	A-4	本発明
	211	M-3	ST-3	HBS-1	比較例
15	212	M-3	ST-3	A-3	本発明
	213	M-3	ST-3	A-5	本発明
	214	M-3	ST-3	A-6	本発明
	215	M-4	ST-3	HBS-1	比較例
	216	M-4	ST-3	A-3	本発明
20	217	M-4	ST-3	A-7	本発明
	218	M-4	ST-3	A-8	本発明
	219	M-5	ST-3	HBS-1	比較例
	220	M-5	ST-3	A-3	本発明

表中の、M-2、M-3、M-4、M-5で示したマゼンタカプラーは以下の化合物を使用した。



74

M-5



5

得られた結果を下表に示す。

	試料	発色性	耐光性	備考
	番号	D <sup>90</sup> <sub>max</sub>	褪色率 (%)	
5	2 0 1	2. 2 0	6 0	比較例
	2 0 2	2. 2 5	6 5	比較例
	2 0 3	2. 1 8	6 2	比較例
	2 0 4	2. 3 1	7 0	本発明
	2 0 5	2. 3 0	7 2	本発明
10	2 0 6	2. 3 6	7 6	本発明
	2 0 7	2. 3 5	7 5	本発明
	2 0 8	2. 3 1	7 5	比較例
	2 0 9	2. 4 4	9 1	本発明
	2 1 0	2. 4 6	9 0	本発明
15	2 1 1	2. 1 8	8 0	比較例
	2 1 2	2. 3 2	9 0	本発明
	2 1 3	2. 3 0	8 8	本発明
	2 1 4	2. 3 0	8 8	本発明
	2 1 5	2. 2 0	7 8	比較例
20	2 1 6	2. 3 1	8 8	本発明
	2 1 7	2. 2 9	8 9	本発明
	2 1 8	2. 2 8	8 8	本発明
	2 1 9	2. 2 5	7 3	比較例
	2 2 0	2. 4 0	8 6	本発明

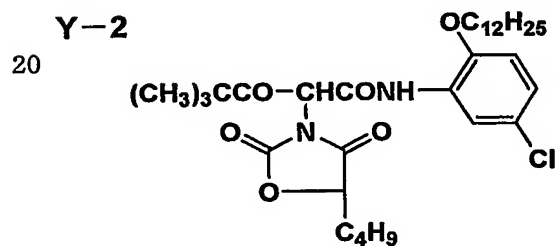
上表から明らかなように、本発明に係る一般式（A）で表される化合物を用いると、発色性、耐光性が向上することが分かる。特に、本発明の一般式（A）で表される化合物の $R_{.1}$ が炭素数8～24のアルキル基、かつ $R_{.2}$ がアリール基であるとき、上記各性能の向上が大きいことが分かる。

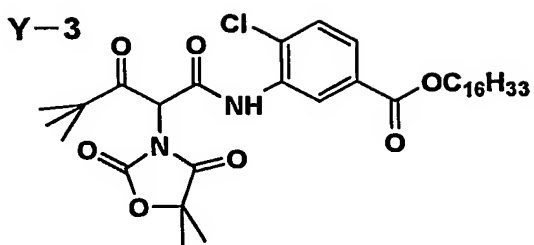
## 5 実施例5

下表に示す構成で実施例1と同様に試料301～312を作製し、実施例1と同様な手法で、発色性と耐光性を評価した。但し、測定濃度は青色光反射濃度とした。（表中、イエローカプラー、色素画像安定化剤、高沸点有機溶媒の塗布量は、各々、 $0.45\text{ g/m}^2$ 、 $0.04\text{ g/m}^2$ 、 $0.2\text{ g/m}^2$ とした。）

試料 番号	イエロー カプラー	色素画像 安定化剤	高沸点 有機溶媒	備考
301	Y-2	画像安定化剤 B	DBP	比較例
5 302	Y-2	画像安定化剤 B	HBS-1	比較例
303	Y-2	画像安定化剤 B	A-3	本発明
304	Y-2	画像安定化剤 B	A-4	本発明
305	Y-4	画像安定化剤 B	DBP	比較例
306	Y-4	画像安定化剤 B	HBS-1	比較例
10 307	Y-4	画像安定化剤 B	A-3	本発明
308	Y-4	画像安定化剤 B	A-4	本発明
309	Y-3	画像安定化剤 B	DBP	比較例
310	Y-3	画像安定化剤 B	HBS-1	比較例
311	Y-3	画像安定化剤 B	A-3	本発明
15 312	Y-3	画像安定化剤 B	A-4	本発明

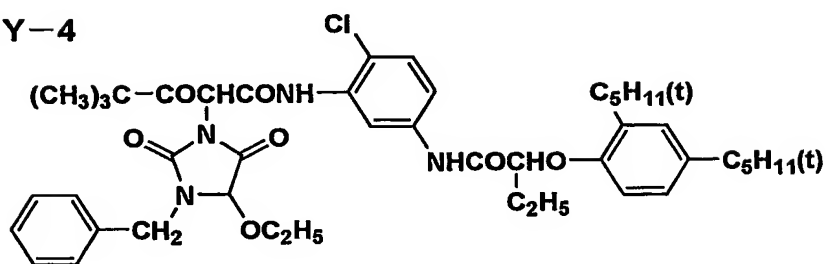
尚、画像安定化剤 B は、ポリ（*t*-ブチルアクリルアミド）を使用し、Y-2、Y-3、Y-4 は以下の化合物を用いた。





5

Y-4



10

得られた結果を下表に示す。

	試料	発色性	耐光性	備考
	番号	D <sup>B</sup> <sub>max</sub>	褪色率 (%)	
5	3 0 1	2. 1 0	7 0	比較例
	3 0 2	2. 0 5	7 5	比較例
	3 0 3	2. 2 4	8 2	本発明
	3 0 4	2. 2 3	8 1	本発明
	3 0 5	2. 0 8	7 3	比較例
10	3 0 6	2. 0 4	7 5	比較例
	3 0 7	2. 2 1	8 3	本発明
	3 0 8	2. 2 0	8 4	本発明
	3 0 9	2. 1 3	6 5	比較例
	3 1 0	2. 0 8	6 8	比較例
15	3 1 1	2. 2 2	7 8	本発明
	3 1 2	2. 2 1	8 0	本発明

上表から明らかなように、本発明に係る一般式 (A) で表される化合物を用いると、発色性、耐光性が向上することが分かる。特に、本発明の一般式 (A) で表される化合物の R<sub>1</sub> が炭素数 8 ～ 24 のアルキル基、かつ R<sub>2</sub> がアリール基であるとき、上記各性能の向上が大きいことが分かる。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明で規定する構成により、発色性、処理安定性、色素画



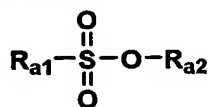
像の堅牢性、白地に優れたカラー材料及びハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 反射または透過支持体上の少なくとも1層に、下記一般式(A)で表される化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とするカラー材料。

5

一般式(A)



(式中、 $\text{R}_{a1}$ 及び $\text{R}_{a2}$ は各々、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、  
10 アリール基または複素環基を表し、各々の置換基は更に置換基を有してもよい。)

2. 請求の範囲第1項の要件を満たすことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3. 前記一般式(A)の $\text{R}_{a1}$ がアルキル基、 $\text{R}_{a2}$ が置換または無置換アリー  
15 ル基であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

4. 反射または透過支持体上の少なくとも1層に前記一般式(A)で表される化合物を少なくとも1種以上含有し、かつ少なくとも1層にイエロー色素形成カプラー、またはマゼンタ色素形成カプラー、またはシアン色素形成カプ  
20 ラーを少なくとも1種以上含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

5. 下記一般式(I)で表されるカプラーを少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 一般式(I)



(式中、A r はアリール基または複素環基、R<sub>1</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基、Lは2価の連結基、nは0または1を表し、C pはカプラー残基を表す。)

6. 下記一般式(II)で表されるカプラーを少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 一般式(II)

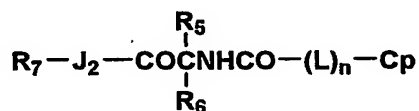
10



(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基、Lは2価の連結基、nは0または1、C pはカプラー残基を表す。)

15 7. 下記一般式(III)で表されるカプラーを少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 一般式(III)



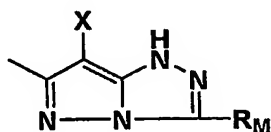
20

(式中、R<sub>5</sub>は炭素数5以上の無置換アルキル基、R<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基、R<sub>7</sub>はアルキル基、アリール基または複素環基、J<sub>2</sub>は-O-または-NR<sub>11</sub>-を表し、R<sub>11</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基

または複素環基、Lは2価の連結基、nは0または1、C<sub>p</sub>はカップラー残基を表す。)

8. 前記一般式(I)、前記一般式(II)または前記一般式(III)のカップラー残基C<sub>p</sub>が下記一般式(IV)で表されることを特徴とする請求の範囲第4項に  
5 記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(IV)



10

(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子または発色現像主薬の酸化体とカップリングし脱離する基を表し、R<sub>M</sub>は一価の置換基を表す。)

9. 前記一般式(IV)で表されるカップラー残基を含むカップラーを含有した同一層中に、フェノール系シアンカップラーを含有することを特徴とする請求の範囲  
15 第8項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03607

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03C7/388, G03C7/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03C7/388, G03C1/06, G03C7/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-250324 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 September, 1994 (09.09.94), Claims; example compound described in Par. Nos. [0007] to [0018] (Family: none)	1-3 4-9
X Y	JP 5-72664 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Claims; Par. Nos. [0012] to [0031] (Family: none)	1-3 4-9
X Y	JP 4-178647 A (Konica Corp.), 25 June, 1992 (25.06.92), Claims; page 3, upper right column, lines 2 to 11; page 5, lower left column, example compound No.14; page 12, upper left column, examples (Family: none)	1, 2, 4 3, 5-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 June, 2003 (02.06.03)Date of mailing of the international search report  
17 June, 2003 (17.06.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03607

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1191396 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 27 March, 2002 (27.03.02), Par. No. [0027], ST-3 & JP 2002-107886 A & US 2002/0061480 A1	1, 2, 4 3, 5-9
X Y	EP 1014189 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 28 June, 2000 (28.06.00), Par. No. [0026], I-34; Claims & US 6071686 A1 & JP 2000-181037 A & CN 1258860 A	1, 2, 4 3, 5-9
Y	JP 2003-5330 A (Konica Corp.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims 2 to 3; Par. Nos. [0001] to [0010], [0061] to [0078], [0137] to [0140], [0193] (Family: none)	4-9
A	JP 3-287254 A (Konica Corp.), 17 December, 1991 (17.12.91), Page 2, upper left column, Purpose of the in- vention; page 2, lower left column, example compound US-8 (Family: none)	1-4
A	EP 0762197 A1 (Agfa-Gevaert AG), 12 March, 1997 (12.03.97), Full text & DE 19532889 A1 & JP 9-106039 A & US 5674668 A1	1-4
A	US 2002/22202 A1 (Agfa-Gevaert AG), 21 February, 2002 (21.02.02), Full text & DE 10031829 A & JP 2002-40606 A	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03607

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The feature common to claims 1-9 is "color material containing at least one compound of the general formula (A)" recited in claim 1. However, it has become apparent as a result of search that this feature is described in, for example, reference JP 2000-181037 A (Eastman Kodak Co.) 2000. 06 30, [0048] compound I-34 and hence is not novel. Consequently, this common feature does not emerge from the state of prior art and is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence. Therefore, there is no special feature common to the claims 1, 2 and 4. Further, as the reference relates to a silver halide color photographic light-sensitive material, there is no novel feature (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03607

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

common to the claims 2 and 3. Since there exists no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13.2 between the different inventions can be seen. Therefore, it is apparent that the claims 1, 2, 3 and 4 do not satisfy the requirement of unity of invention.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/03607

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03C 7/388  
G03C 7/32

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03C 7/388  
G03C 1/06  
G03C 7/32

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 6-250324 A (三菱製紙株式会社) 1994. 09. 09, 特許請求の範囲, [0007]~[0018] 記載の例示化合物 (ファミリー無し)	1-3 4-9
X Y	J P 5-72664 A (三菱製紙株式会社) 1993. 03. 26, 特許請求の範囲, [0012]~[0031] (ファミリー無し)	1-3 4-9
X	J P 4-178647 A (コニカ株式会社)	1・2・4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

機 貝 香 苗



2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	1992. 06. 25, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第2~11行, 第5頁左下欄例示化合物NO. 14, 第12頁左上欄実施例 (ファミリー無し)	3・5-9
X	EP 1191396 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY)	1・2・4
Y	2002. 03. 27, [0027]ST-3 & JP 2002-107886 A & US 2002/0061480 A1	3・5-9
X	EP 1014189 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY)	1・2・4
Y	2000. 06. 28, [0026]I-34, Claims & US 6071686 A1 & JP 2000-181037 A & CN 1258860 A	3・5-9
Y	JP 2003-5330 A (コニカ株式会社) 2003. 01. 08, 【請求項2】~【請求項3】, [0001] ~[0010], [0061]~[0078], [0137]~[0140], [0193] (ファミリー無し)	4-9
A	JP 3-287254 A (コニカ株式会社) 1991. 12. 17, 第2頁左上欄発明の目的, 第2頁左下欄例示化合物US-8 (ファミリー無し)	1-4
A	EP 0762197 A1 (Agfa-Gevaert AG) 1997. 03. 12, 全文 & DE 19532889 A1 & JP 9-106039 A & US 5674668 A1	1-4
A	US 2002/22202 A1 (Agfa-Gevaert AG) 2002. 02. 21, 全文 & DE 10031829 A & JP 2002-40606 A	1-4

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9に共通の事項は、請求の範囲1に記載された「一般式(A)で表される化合物を少なくとも1種以上含有するカラー材料」である。しかしながら、調査の結果、上記構成は例えば文献JP 2000-181037 A (イーストマンコダックカンパニー) 2000.06.30, [0048]化合物I-34に記載されているから、新規ではないことが明らかになった。結果として当該構成は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。それ故、請求の範囲1, 2, 4には互いに共通の事項は無い。また、上記文献はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであるから、請求の範囲2, 3にも互いに新規な共通の事項は無い。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.2の意味における技術的な関連を見出すことはできない。よって、請求の範囲1, 2, 3, 4は発明の単一性を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。